

WOITKOWIAK, T.B.A. : Die sintese en spektroskopie 1/1
van kruisgekonjugeerde diësters - Deel II
MSc Stellenbosch : Maart 1973 Pp 1 - 78

DIE SINTESE EN SPEKTROSKOPIESE EIENSKAPPE VAN
KRUISGEKONJUGEEERDE DIËSTERS - DEEL II

deur

T.B.A. Woitkowiak

Skripsie goedgekeur vir die graad van Magister in
die Natuurwetenskappe (Chemie) aan die
Universiteit van Stellenbosch

Promotor:

Dr. D.F. Schneider

Stellenbosch

Februarie 1973

BEDANKINGS

Hiermee wens ek my opregte dank en waardering uit te spreek

teenoor die W.N.N.R. vir finansiële ondersteuning;

teenoor my promotor dr. D.F. Schneider vir sy bekwame leiding asook bereidwilligheid om te enige tyd hulp te verleen gedurende hierdie ondersoek;

teenoor Prof. C.F. Garbers vir hulp en opbouende kritiek veral gedurende die finale voorbereiding van hierdie skripsie;

teenoor dr. A.J.H. Labuschagne vir hulp en belangstelling tydens hierdie ondersoek;

teenoor mnr. H.S.C. Spies en mej. V. Truter vir die opneem van KMR- en massaspektra onderskeidelik;

teenoor die tegniese personeel van die Departement van Chemie en besonder mnr. B.F. Rehder;

teenoor mej. E.S. Nel vir die tik van die skripsie;

teenoor my ouers vir finansiële hulp en belangstelling;

teenoor Michael vir hulp en aanmoediging

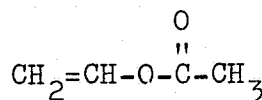
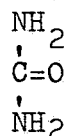
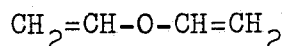
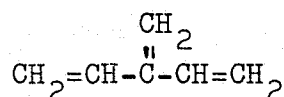
INHOUD

	Bladsy
HOOFSTUK I	
Inleiding en Doelstelling	1
HOOFSTUK II	
Wittigkondensasies van 1,3-Diëtoksikarboniel- allilideentrifeniel fosfooraan (I-12) met Asetal- dehyd en Krotonaldehyd	11
Spektroskopiese Eienskappe:	
A : Massaspektra	22
B : Kernmagnetiese Resonansiespektra	35
HOOFSTUK III	
Die Meganisme vir die Vorming van Sikliese Diësters gedurende die Kondensasie van 3-Etoksi- karbonielallilideentrifeniel fosfooraan (I-10) met Karbonielverbindings	42
Spektroskopiese Eienskappe:	
A : Massaspektra	53
B : Kernmagnetiese Resonansiespektra	59
HOOFSTUK IV	
Ultravioletabsorpsie-eienskappe van Kruisgekon- jugeerde Diësters	63
HOOFSTUK V	
Eksperimenteel	69
OPSOMMING	81
LITERATUURVERWYSINGS	84

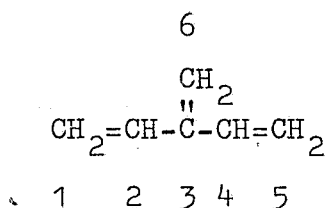
INLEIDING EN DOELSTELLING

Alhoewel verwysings na kruisgekonjugeerde verbindings sporadies in die chemiese literatuur aangetref word, is tot dusver min sistematiese ondersoeke aangaande die sintese en spektroskopiese eienskappe van kruisgekonjugeerde sisteme uitgevoer. In die ondersoeke wat wel uitgevoer is¹⁻¹⁰, is hoofsaaklik van geïsoleerde voorbeelde gebruik gemaak en hieruit is dit duidelik dat kruisgekonjugeerde sisteme veral interessante spektroskopiese eienskappe openbaar. Hierdie gebrek aan inligting omtrent die spektroskopiese eienskappe en die leemte wat in die chemiese literatuur bestaan aangaande algemene sinteses vir kruisgekonjugeerde diësters, het tot die ondersoeke van Labuschagne¹¹ en Pienaar¹² aanleiding gegee.

Alhoewel die begrip kruiskonjugasie op 'n kwalitatiewe basis deur 'n verskeidenheid van navorsers^{1-6,13} behandel en gedefinieer is, bly die meer kwantitatiewe behandeling van die onderwerp deur Phelan en Orchin¹⁴ nog steeds die aanneemlikste en bruikbaarste. Laasgenoemde outeurs beskou 'n kruisgekonjugeerde sisteem as 'n verbinding wat ten minste drie onversadigde groepe bevat waarvan twee, alhoewel nie direk gekonjugeerd nie, elkeen afsonderlik met 'n derde onversadigde senter gekonjugeerd is. Die twee onversadigde senters wat nie direk gekonjugeerd is nie, is gevolglik deur middel van twee bindings, met hoofsaaklik enkelbindingskarakter, van mekaar geskei. Aangesien elke onversadigde senter $2n$ π -elektrone (n = heelgetal) besit, is die ongedeelde elektronpaar in die π -orbitaal van 'n stikstof- of suurstofatoom gevolglik iso-elektronies met 'n vinielgroep, en word die volgende verbindings dus almal as voorbeelde van kruisgekonjugeerde sisteme beskou:



Vir 'n meer kwantitatiewe beskrywing van kruisgekonjugeerde sisteme het Phelan en Orchin¹⁴ byvoorbeeld die dubbelbindingsordes, $p_{r,s}$ (d.i. dubbelbindingsordes tussen aangrensende atome r en s , waar $0,00 \leq p_{r,s} \leq 1,00$), vir die volgende eenvoudige kruisgekonjugeerde sisteem bereken:



$$p_{1,2} = p_{4,5} = 0,930$$

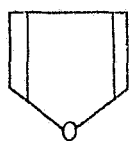
$$p_{2,3} = p_{3,4} = 0,363$$

$$p_{3,6} = 0,859$$

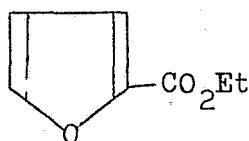
Hieruit is dit dus duidelik dat, indien die toevoeging van 'n substituent tot 'n bestaande gekonjugeerde verbinding lei tot die ontstaan van 'n kruisgekonjugeerde sisteem, sal die moontlikhede vir elektrondelokalisering in die kruisgekonjugeerde molekule verhoog word as gevolg van die effektiewe „verlenging” van die gekonjugeerde sisteem. Wanneer die molekulêre orbitale van twee geïsoleerde dubbelbindings in konjugasie gebring word, verhoog die energie-inhoud van die hoogste besette molekulêre orbitaal, terwyl die energie-inhoud van die laagste onbesette antibindings molekulêre orbitaal dienoooreenkomstig daal. Aangesien die golflengte van maksimum lig absorpsie 'n maatstaf van die verwydering tussen die energievlakke van die molekulêre orbitale is, sal $\pi \rightarrow \pi^*$ oorgange by langer golflengte plaasvind¹⁵. Net so behoort die kruiskonjugasie-effek van 'n bepaalde substituent 'n bathochrome verskuiwing van die ligabsorpsiemaksimum van die kruisgekonjugeerde sisteem te veroorsaak. Talle gerapporteerde voorbeelde^{5,8,9,16-20}, ondersteun trouens hierdie verwagting, behalwe in gevalle waar steriese interaksies die koplanare rangskikking van die kruisgekonjugeerde sisteem in 'n bepaalde molekule verhoed, en sodoende die kruiskonjugasie-effek onderdruk of selfs oorskadu^{5,7,16}.

Dit is duidelik dat kruisgekonjugeerde sisteme, wat fisiese en chemiese eienskappe betref, merkbaar van die gekonjugeerde sisteme behoort te verskil. Tot dusver is egter min sistematiese ondersoeke in hierdie verband uitgevoer en gevolglik is baie min kwantitatiewe data beskikbaar.

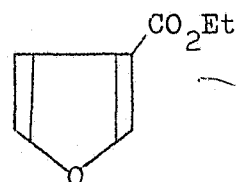
In ooreenstemming met die verwagting dat die toevoeging van 'n kruisgekonjugeerde substituent tot 'n gekonjugeerde sisteem, 'n bathochrome verskuiwing van die golflengte van maksimum ligabsorpsie behoort te veroorsaak, het Andrisano en medewerkers^{18,19} gevind dat die etoksikarbonielgroep 'n kruiskonjugasie-effek van 30 nm, in vergelyking met 'n konjugasie-effek van 43 nm, veroorsaak in die geval van die volgende furane:



(I-1)

 $\lambda_{\text{maks}} (\text{EtOH}) 208 \text{ nm}$
 $\log \epsilon_{\text{maks.}} 3,9$


(I-2)

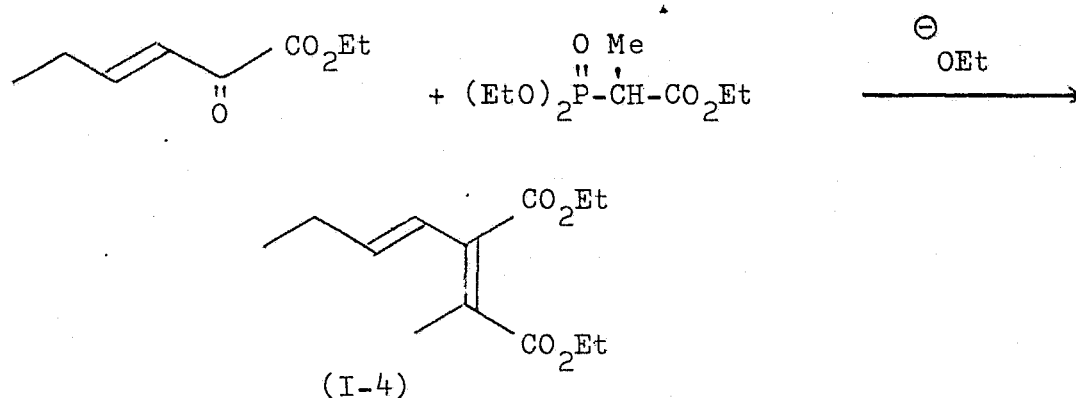
 251 nm
 $4,13$


(I-3)

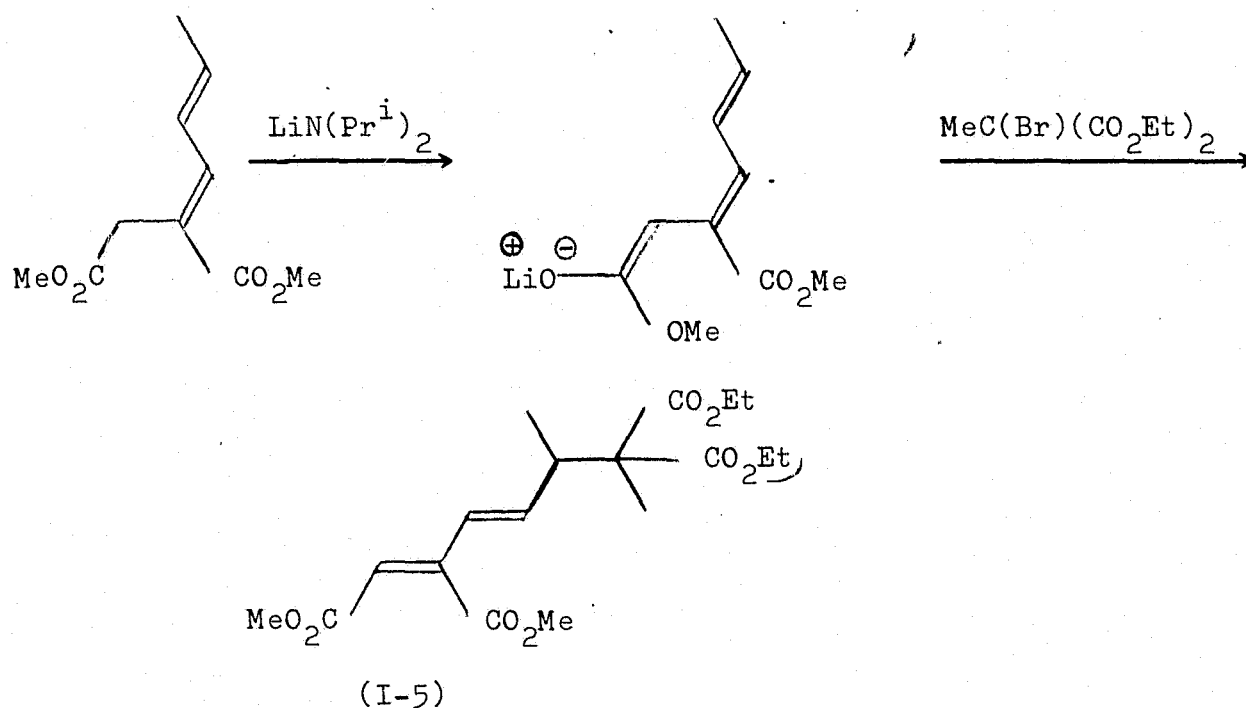
 238 nm
 $3,88$

Die molekulêre ekstinksiekoëffisiënt ($\epsilon_{\text{maks.}}$) is ook aansienlik laer by die kruisgekonjugeerde ester (I-3) as in die geval van die volgekonjugeerde ester (I-2).

Verdere verwysings in die chemiese literatuur na die sintese en spektroskopiese eienskappe van kruisgekonjugeerde diësters is egter skaars. Moppet en Sutherland²¹ het in hul ondersoek van die biogenese van die skimmelmetabool, gloukoonzuur, die kruisgekonjugeerde diëster (I-4) gesintetiseer, maar geen spektroskopiese data is vir hierdie interessante verbinding aangegee nie.



Melvin en Trost²² het onlangs enkele kruisgekonjugeerde tetraesters, bv. (I-5), deur middel van C-alkilering van enolaatanione gesintetiseer. Ook in hierdie geval is ongelukkig geen spektroskopiese data in die aankondiging aangegee nie.



Navorsers soos Haeck en Kralt⁸, Aasen en Jensen⁹, Braude¹⁶, Bohlmann⁵ en French¹⁷ het die sintese en spektroskopiese eienskappe van 'n uiteenlopende verskeidenheid van ander kruisgekonjugeerde sisteme bestudeer, en deurgaans gevind dat die kruiskonjugasie-effek van 'n bepaalde substituent 'n besliste batochrome verskuiwing van die ultraviolet maksima versoorzaak, mits steriese interaksies nie 'n prominente rol speel nie.

Op die gebied van infrarooi spektroskopie^{10,23} en kernmagnetiese

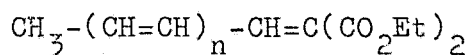
resonansiespektroskopie^{24,25} is nog slegs 'n paar geïsoleerde kruisgekonjugeerde sisteme ondersoek. Yokota *et al.*²³ en Bailey *et al.*¹⁰ het die infrarooi spektra van 'n verskeidenheid van kruisgekonjugeerde sisteme bespreek, maar het die kruiskonjugasie-effek nie direk met die spektra in verband gebring nie. Net so het Prinzbach²⁵ en medewerkers asook Heller *et al.*²⁴ 'n aantal kruisgekonjugeerde verbindings gesintetiseer waarvan hulle dan die KMR-spektra ondersoek het. Die resultate is egter weer eens nie spesifiek met die kruiskonjugasie-effek gekorreleer nie.

Verskeie navorsers soos Cawley en Nelan^{7,26}, Bohlmann⁵ en Braude¹⁶ het verder ook gevind dat indien 'n planare rangskikking by 'n kruisgekonjugeerde sisteem as gevolg van steriese verhinderings²⁷ onmoontlik is, vind 'n hipsochrome verskuiwing van die ultravioletabsorpsiemaksimum, in vergelyking met dié van die ooreenstemmende gekonjugeerde molekule, dikwels plaas. Die kruiskonjugasie-effek van 'n bepaalde substituent word dus verminder of selfs geheel en al onderdruk as gevolg van die vermindering in oorgangswaarskynlikhede, wat tot 'n verhoging van die $\pi \rightarrow \pi^*$ oorgangsenergie lei. Gevolglik verskuif die ultravioletabsorpsiemaksima na korter golflengtes en daal die absorpsie intensiteite (ϵ_{maks}) ook in alle gevalle.

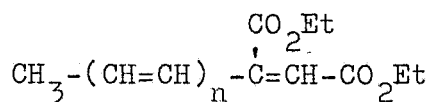
Uit die voorafgaande bespreking is dit dus duidelik dat die meeste ondersoeke in verband met kruisgekonjugeerde sisteme op die gebied van ultravioletspektroskopie gedoen is. Selfs in hierdie verband is die bestaande kennis baie fragmentaries omdat daar in die meeste gevalle geen sistematiese ondersoeke aangepak is nie, terwyl betroubare spektroskopiese data in die geval van kruisgekonjugeerde diësters feitlik nie bestaan nie.

Ten einde hierdie leemte in die chemiese literatuur te probeer verminder, is 'n ondersoek deur Wessels²⁸ begin, wat verder deur Labuschagne¹¹ en Pienaar¹² voortgesit is, om betroubare algemene sinteses vir die volgende kruisgekonjugeerde diësters te ontwikkel om sodoen-

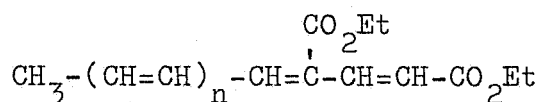
de hierdie verbindings vir spektroskopiese studies beskikbaar te stel:



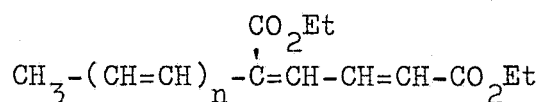
(I-6)



(I-7)



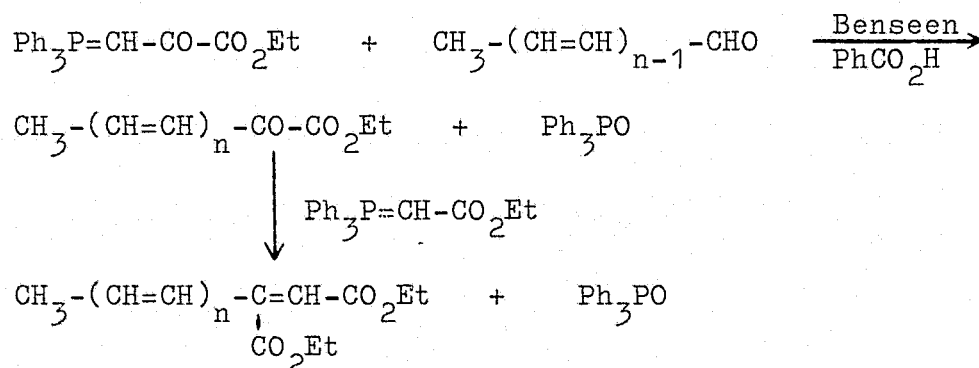
(I-8)



(I-9)

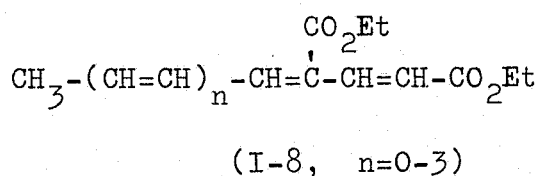
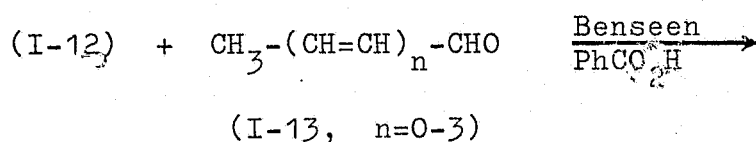
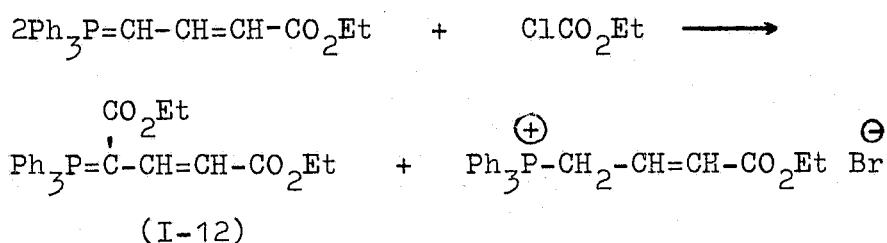
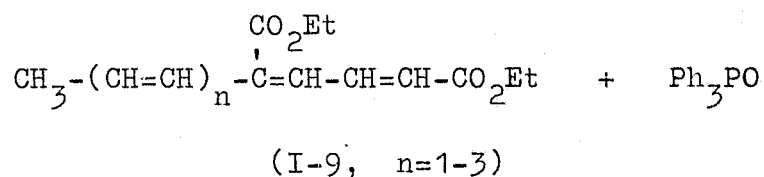
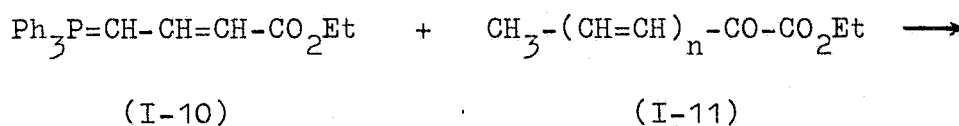
Die sintese¹¹ van die verbindings (I-6) het geen probleme opgelewer nie en is deur basisgekataliseerde kondensasies van diëtielmalonaat met geskikte aldehyde volgens die metode van Meerwein^{29,30} berei.

Labuschagne¹¹ het verder ook daarin geslaag om die volgende algemene sintese vir die reeks van kruisgekonjugeerde diësters (I-7) te ontwikkel en het daardeur die verbindings vir die eerste keer beskikbaar gestel:

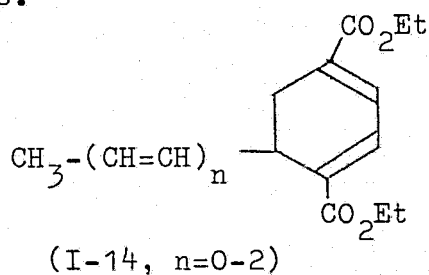


(I-7, n=1-3)

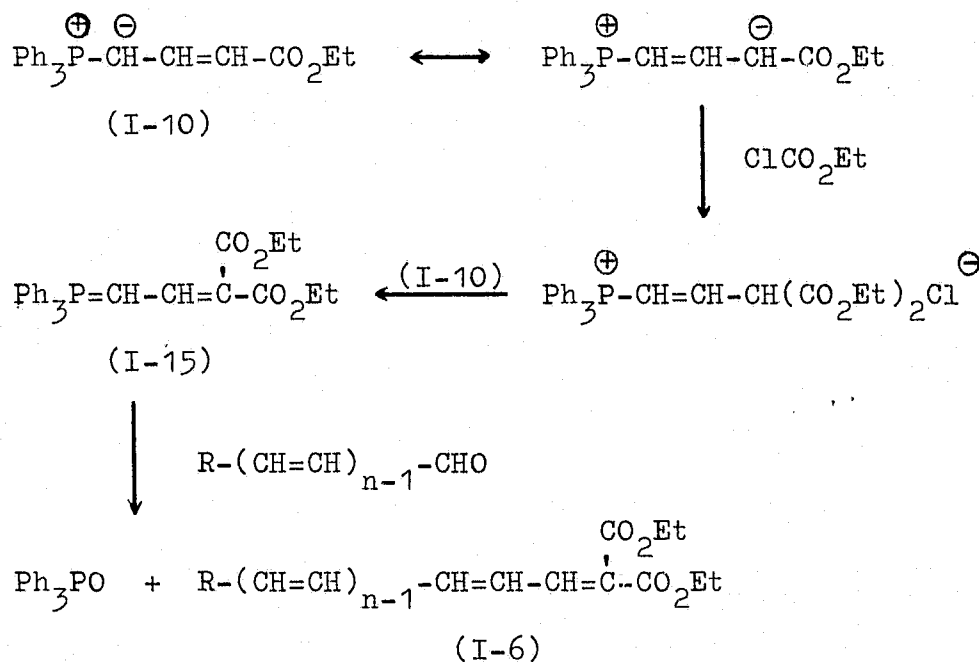
As 'n voortsetting van sy ondersoek het Labuschagne¹¹ ook die volgende sinteses vir die kruisgekonjugeerde diësters (I-8) en (I-9) ondersoek:



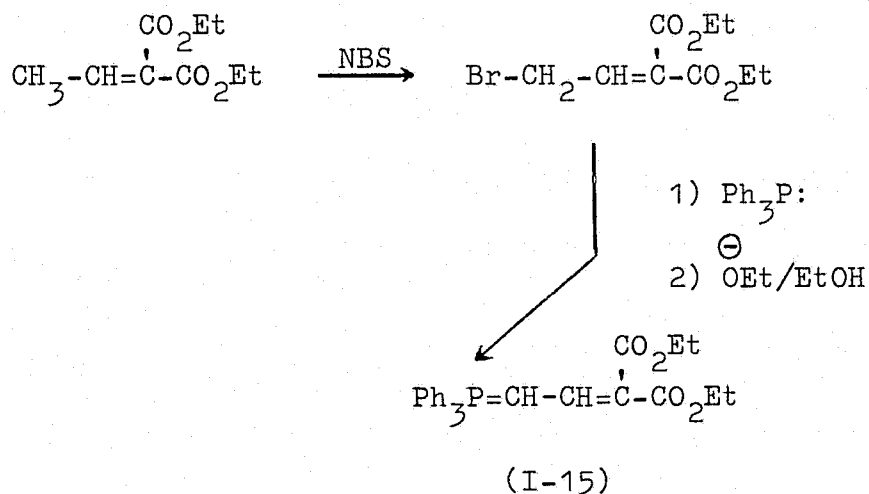
Die beplande sintese vir die kruisgekonjugeerde diësters (I-9) het egter nie die verlangde produkte gelever nie. In sy ondersoek het Pienaar¹² bewys dat die reaksieprodukte in werklikheid die sikliese diësters (I-14) was.



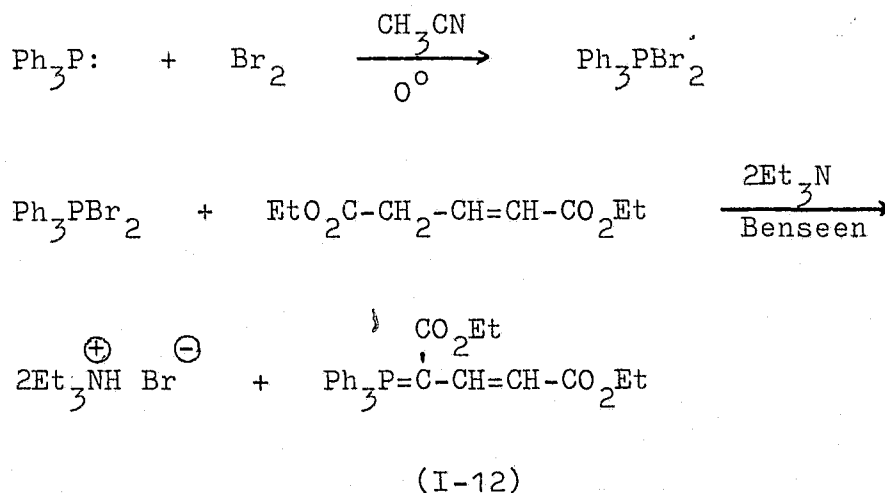
Alhoewel bogenoemde sintese van die kruisgekonjugeerde diësters (I-8) oënskynlik bevredigend verloop het, is deur Labuschagne¹¹ vasgestel dat die reaksieprodukte spektroskopiese eienskappe wat feitlik identies aan dié van die alkilideenmalonate (I-6) was, geopenbaar het. Dit het die vermoede laat ontstaan dat die fosforaan (I-15), deur middel van γ -karbetoksilering³¹ van die fosforaan (I-10) gevorm het, in plaas van die gewenste fosforaan (I-12), en wat dan op die gewone wyse Wittigkondensasies ondergaan het.



Bogenoemde vermoede is bevestig toe Labuschagne¹¹ die fosforaan (I-15) op die volgende alternatiewe wyse gesintetiseer het:

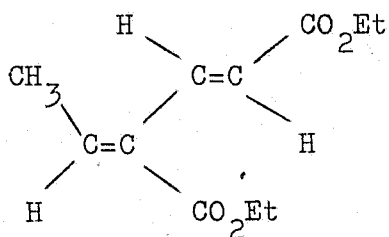


Pienaar¹² het hierdie probleem omseil deur die volgende sintese vir die fosforaan (I-12), wat in hoë opbrengs ontstaan het, te ontwikkel:

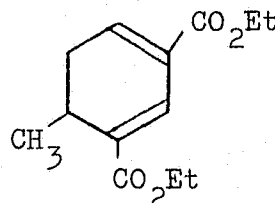


Kondensasie van die fosforaan (I-12) met asetaldehyd het die verlangde kruisgekonjugeerde diëster (I-8, n=0) gelewer, alhoewel suiweringsprobleme¹² van die reaksieproduk ondervind is. Die kondensasiëproduk van die fosforaan (I-12) en krotonaldehyd het egter weer eens 'n sikliese diëster (I-16) gelewer.

In hierdie geval kon Pienaar¹² ook nie die analities-suiwer produk isoleer nie. 'n Interessante bevinding van Pienaar¹² was verder

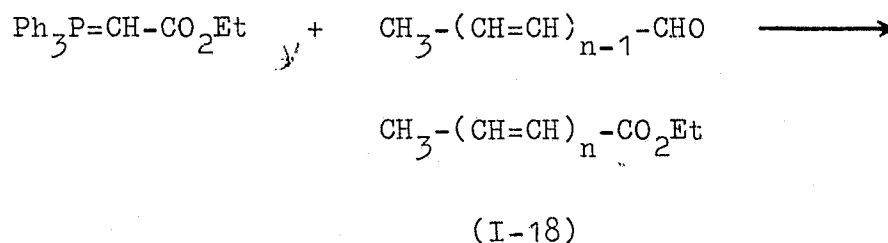
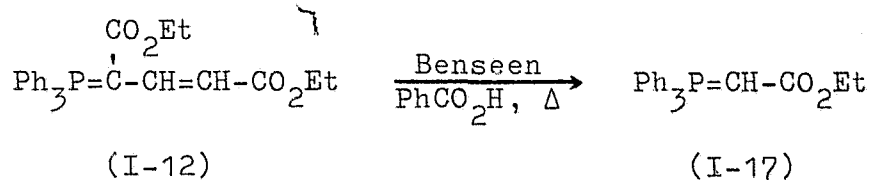


(I-8, n=0)



(I-16)

dat die kruisgekonjugeerde fosforaan (I-12) skynbaar op 'n unieke wyse fragmenteer gedurende die kondensasieproses met aldehyde om die eenvoudige fosforaan (I-17) te vorm. In ooreenstemming hiermee het die mono-esters (I-18) deurgaans as byprodukte ontstaan.



Die doel van hierdie ondersoek was dus eerstens om in aansluiting by die projekte van Labuschagne¹¹ en Pienaar¹², die meganisme vir die vorming van die sikliese diësters (I-14, n=0-2) en (I-16) te bestudeer, d.w.s. om te probeer vasstel of die ontstaan van hierdie sikliese produkte die resultaat was van of 'n uitsonderlike intramolekulêre verloop van die bepaalde Wittigkondensasies, of siklisering van die normale kondensasieprodukte in 'n sekondêre reaksie. Ten einde die suiwer diësters (I-8, n=0) en (I-16) in genoegsame kwantiteite vir spektroskopiese studies beskikbaar te stel, is verder besluit om die sintese van hierdie verbindings onder gekontroleerde kondisies te herhaal, en om ook terselfdertyd die unieke ontbinding van die kruisgekonjugeerde fosforaan (I-12) te bestudeer.

H O O F S T U K I I

WITTIGKONDENSASIES VAN 1,3-DIETOKSIKARBONIELALLILIDEENTRIFENIEL-

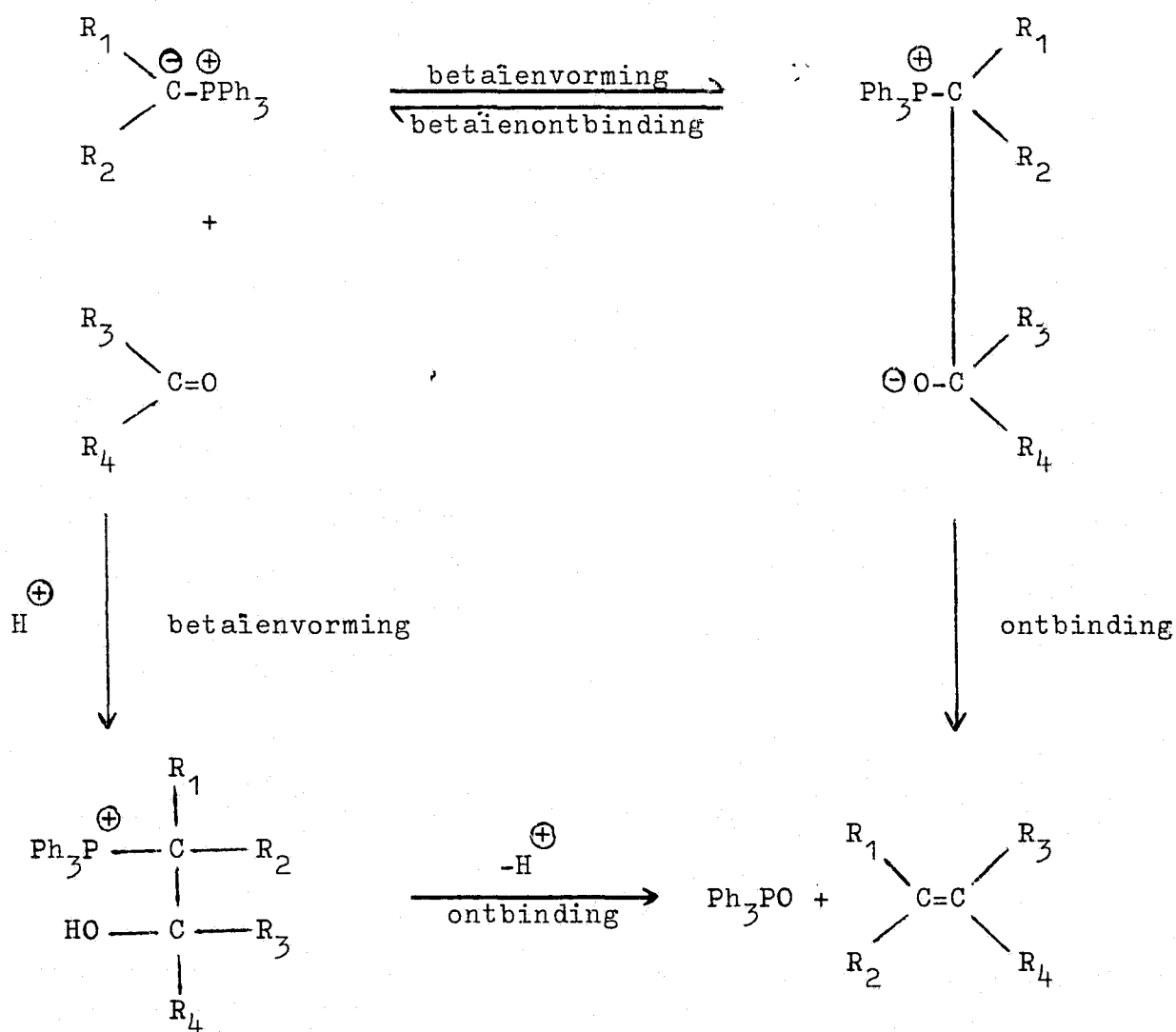
FOSFORAAN (I-12) MET ASETALDEHIED EN KROTONALDEHIED

Soos in die voorafgaande hoofstuk uiteengesit, het Pienaar¹² 'n suksesvolle metode ontwikkel waarvolgens die kruisgekonjugeerde fosforaan (I-12) in hoë opbrengs (ca. 80%) berei kon word. Hy het verder ook daarin geslaag om die fosforaan (I-12) met asetaldehyd, krotionaldehyd, en moontlik ook met okta -2,4,6-triënaal, te kondenseer. Om hierdie doel te verwesenlik het Pienaar¹² van die ongewone tegniek gebruik gemaak deur die Wittigkondensasie met swak sure te kataliseer.

Kinetiese studies met resonansgestabiliseerde alkilideenfosforane het getoon dat betaïenvorming 'n stadige omkeerbare proses is, terwyl die ontbinding van die intermediêre betaïen na fosfienoksied en olefien onomkeerbaar en ook baie vinniger verloop³²⁻³⁴.

Omdat betaïenvorming by gestabiliseerde fosforane 'n relatiewe stadige reaksie is, sou dit van groot nut wees indien hierdie proses met die hulp van 'n geskikte katalisator aangehelp kon word. Rüchardt en medewerkers³⁵⁻³⁷ het gevind dat die teenwoordigheid van spore van 'n swak suur die reaksiesnelheid van die Wittigreaksie as geheel aansienlik verhoog. Bensoësuur veral is vir hierdie doel baie geskik. Die polariteit van die oplosmiddel wat gebruik word het egter ook 'n invloed op die effektiwiteit van 'n bepaalde katalisator. Rüchardt en medewerkers³⁷ het in hierdie verband gevind dat die kombinasie van benseen en bensoësuur die mees effektiewe oplosmiddel/katalisatorsisteem is.

Die kataliserende invloed van swak sure op die verloop van Wittigkondensasies van swak nukleofiele fosforane kan waarskynlik toegeskryf word aan 'n versnelling van die proses van betaïenvorming. Protonering van die karbonielsuurstofatoom in die oorgangstoestand

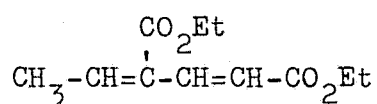
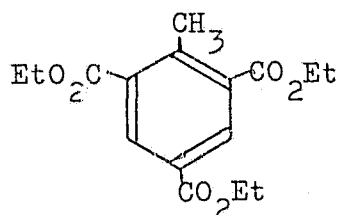


vir betaienvorming, as gevolg waarvan die elektrofiele karakter van die karbonielgroep verhoog en die betaienvormingstap terselfdertyd grotendeels onomkeerbaar word, is waarskynlik verantwoordelik vir die kataliserende invloed van swak sure.

As 'n voortsetting van die werk van Labuschagne¹¹ en Pienaar¹² is gevolglik besluit om as deel van hierdie ondersoek die kondensasie van die kruisgekonjugeerde fosforaan (I-12) met asetaldehyd sowel as krotonaldehyd in benseenmedium en met bensoësuur as katalisator, in detail te ondersoek. Alhoewel Pienaar¹² beide hierdie kondensasies suksesvol uitgevoer het, het hy probleme met die suiwering van die reaksieprodukte ondervind.

Die kondensasie van die fosforaan (I-12) (1 mol) met asetaldehyd (3 mol) het onder bogenoemde reaksiekondisies bevredigend verloop.

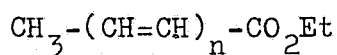
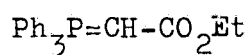
Na versigtige chromatografering op silikagel is die diëster (I-8, $n=0$) deur distillasie van 'n hoër kokende verbinding (II-1) geskei. Laasgenoemde verbinding is deur middel van KMR- en massaspektrometrie analise as die aromatiese triëster (II-1) geïdentifiseer.

(I-8, $n=0$)

(II-1)

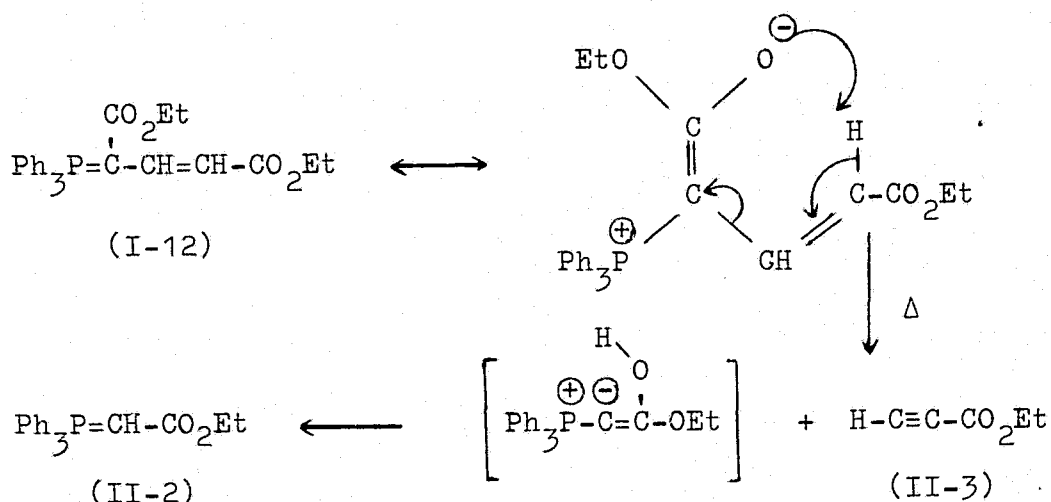
Die ontstaan van die triëster (II-1) is baie interessant en verdien verdere aandag.

Pienaar¹² het telkens, soos reeds bespreek, gevind dat kondensasies van die kruisgekonjugeerde fosforaan (I-12) met hekza-2,4-diënaal en okta-2,4,6-triënaal die ooreenstemmende mono-esters (I-18, $n=3,4$) as byprodukte lewer. Die vorming van hierdie produkte het op die ontbinding van die kruisgekonjugeerde fosforaan (I-12) na karbetoksi-metileentriphenielfosforaan (II-2) gedui. Om die vorming van die

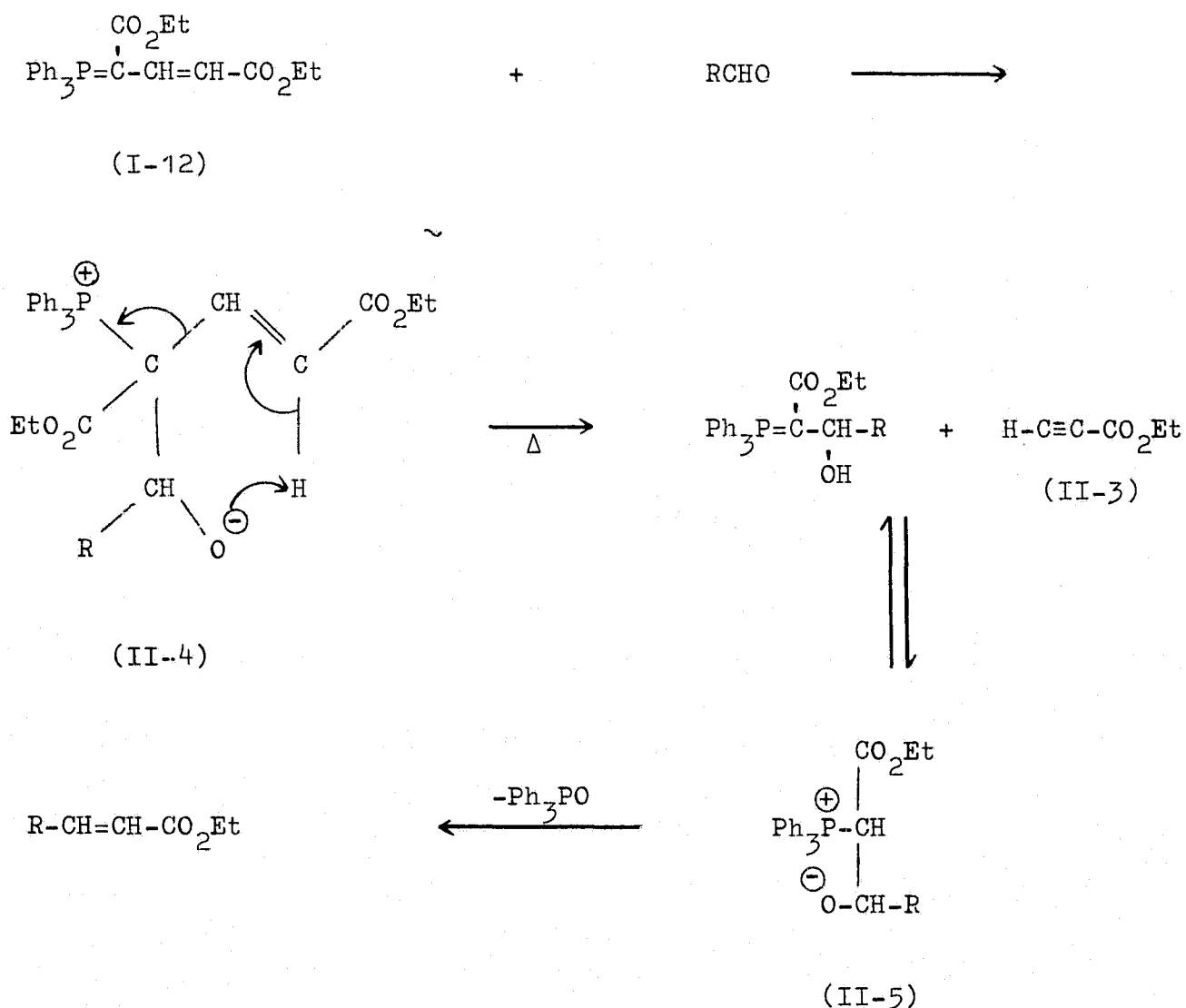
(I-18, $n=3,4$)

(II-2)

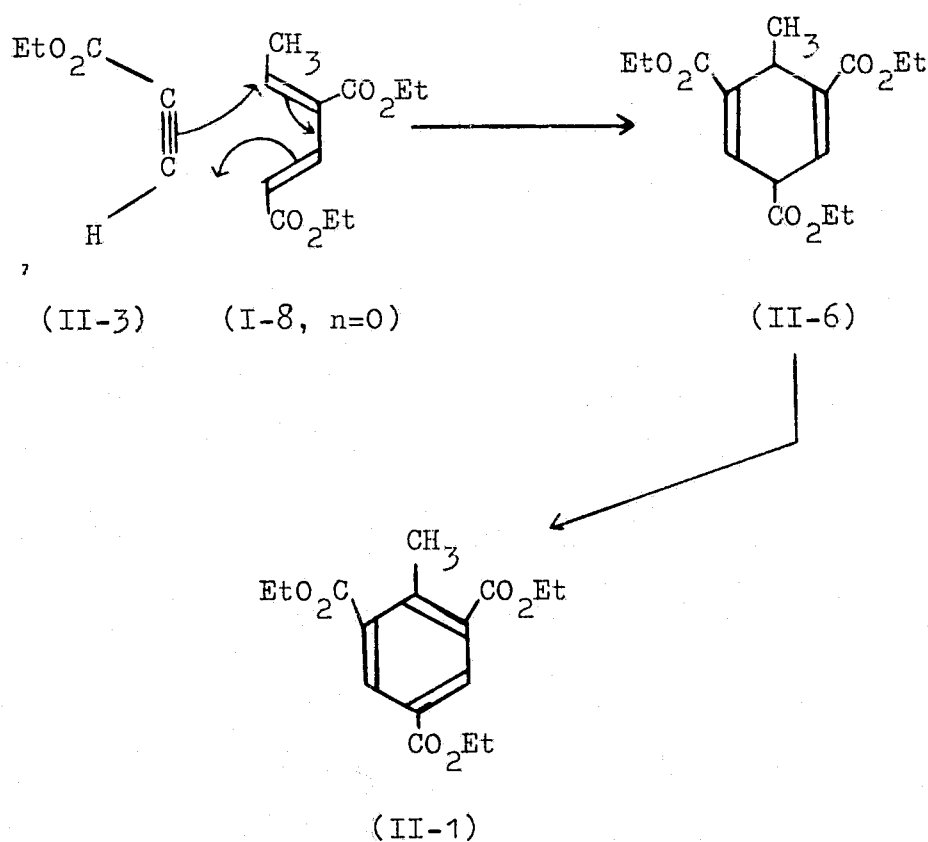
fosforaan (II-2) te probeer verklaar het Pienaar¹² die volgende meganisme, waarvolgens hierdie fosforaan moontlik vanaf die kruisgekonjugeerde fosforaan (I-12) kan ontstaan, voorgestel:



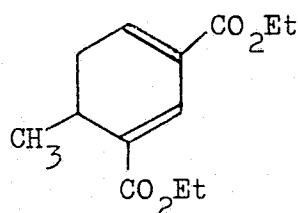
As 'n alternatiewe meganisme kan die volgende moontlikheid, wat die abnormale ontbinding van die intermediêre betaïen (II-4) behels, egter ook oorweeg word:



Verdere belangrike getuienis ten gunste van die ontbinding van die kruisgekonjugeerde fosforaan (I-12), hetsy direk of via die betaïene (II-4) en (II-5), na die fosforaan (II-2) en etielpropiolaat (II-3), word deur die vorming van die aromatiese triëster (II-1) gelewer. Die waarskynlikste verklaring vir die ontstaan van die triëster (II-1) is dat die kruisgekonjugeerde diëster (I-8, n=0) die etielpropiolaat onderskep het om die Diels-Alder-adduk (II-6) te vorm, wat onder die kondisies van die reaksie of gedurende die opwerkproses na die triëster (II-1) gearomatiseer het.

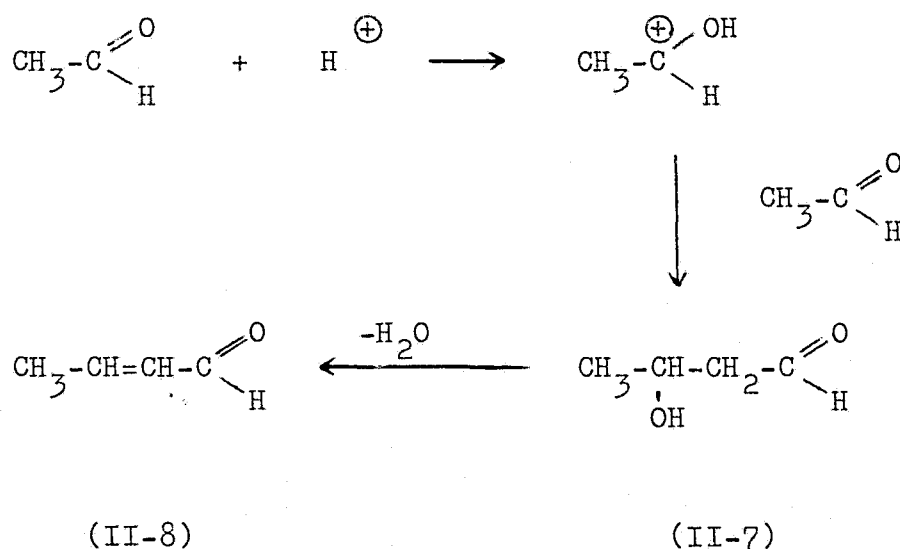


In hierdie kondensasie het die volgende sikliese diëster (I-16), wat identies was met die reaksieproduk wat geïsoleer is na kondensasie van die kruisgekonjugeerde fosfooraan (I-12) met krotonaldehyd, egter ook ontstaan:



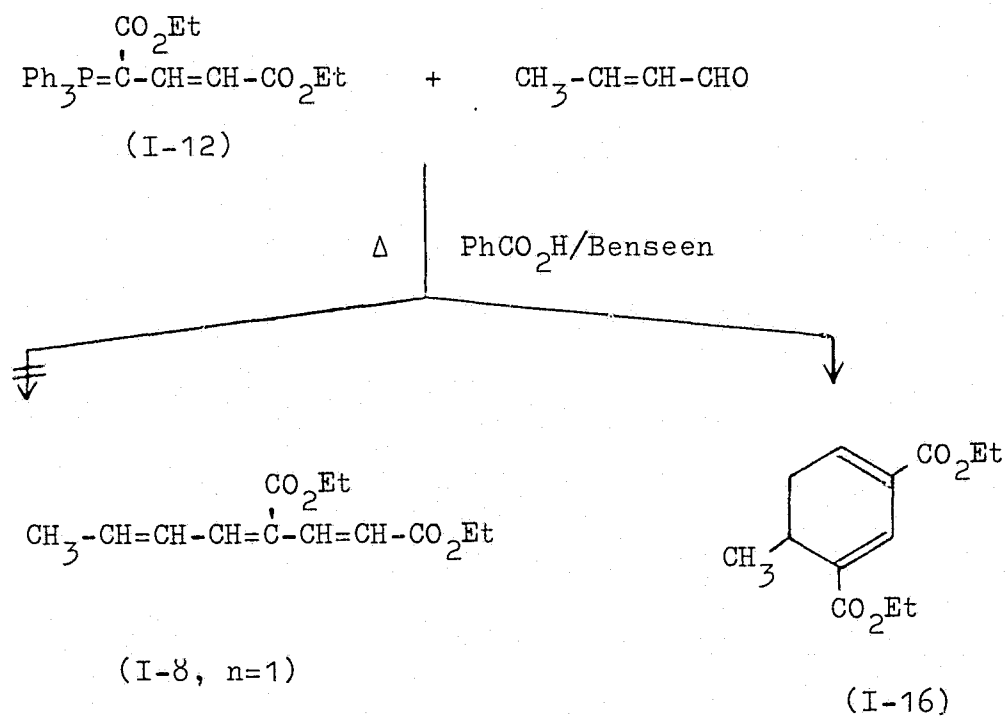
(I-16)

Aldehiede ondergaan in 'n swak suur of basiese medium aldolkondensasies met verbindings wat reaktiewe waterstofatome bevat³⁸. Onder sulke omstandighede kan asetalddehyd dus dimeriseer om na verlies van water deur die intermediêre β -hidroksi-aldehyd (II-7), krotonaldehyd (II-8) te lewer.

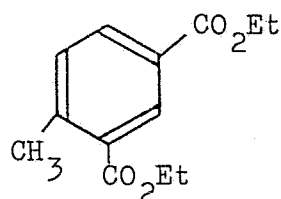


Kondensasie van krotonaldehyd met die kruisgekonjugeerde fosforaan (I-12) kan dan, soos op p. 42 bespreek, verantwoordelik wees vir die vorming van die sikliese diëster (I-16).

Die kondensasie van die kruisgekonjugeerde fosforaan (I-12) met krotonaldehyd in die teenwoordigheid van bensoësuur het egter geen opbrengs aan die verlangde kruisgekonjugeerde diëster (I-8, n=1) gelewer nie. Deur die reaksiemengsel vir 'n langer tydperk (48 uur)¹² onder terugvloei te kook, is na versigtige chromatografering op silikagel die suiwer sikliese diëster (I-16) asook die aromatiese diëster (II-9) geïsoleer. Die aromatiese diëster was identies met

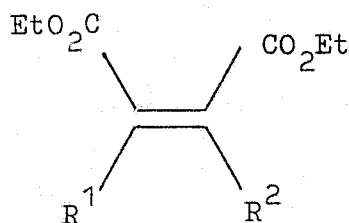


die produk wat Pienaar¹² verkry het na oksidasie van die sikliese diëster (I-16) met 2,3-dichloro-5,6-disiano-1,4-bensokinoon (DDQ)^{39,40}. Moontlik verklarings vir die ontstaan van die sikliese diëster (I-16) word op p.42 aangebied.

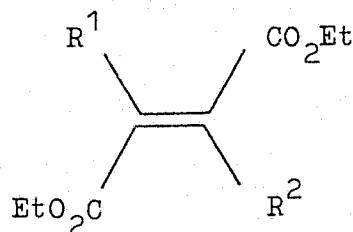


(II-9)

Aangesien fosfonaatkarbanione sterker nukleofiele is as die ooreenstemmende fosforane⁴¹, reageer hul veel geredeliker met aldehyede en veral ketone. Fosfonaatkarbanione word dus dikwels in reaksies gebruik waar die ooreenstemmende fosforane moeilik of selfs glad nie reageer nie. Die Russiese navorsers Arbuzov en Razumov⁴² het ook α -gesubstitueerde fosfonate berei deur die basis-gekataliseerde reaksie van fosfonate met alkielhaliede. Hierdie gesubstitueerde fosfonate word weer eens met natriumhidried behandel om 'n anioon te vorm wat dan met 'n aldehyd of ketoon kan reageer om 'n olefiene te lewer. Verskeie ander navorsers⁴³⁻⁵² het ook gealkileerde fosfonate gesintetiseer, en kondensasies van hierdie fosfonate met gesubstitueerde aldehyede of ketone uitgevoer om hoër gesubstitueerde olefiene te berei. Sutherland en medewerkers⁴⁵, byvoorbeeld, het onder andere α -ketoesters selektief met α -fosfonato-esters gekondenseer om die diësters van die tipe (II-10) en (II-11) te sintetiseer.

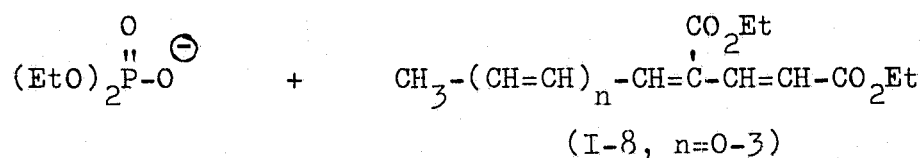
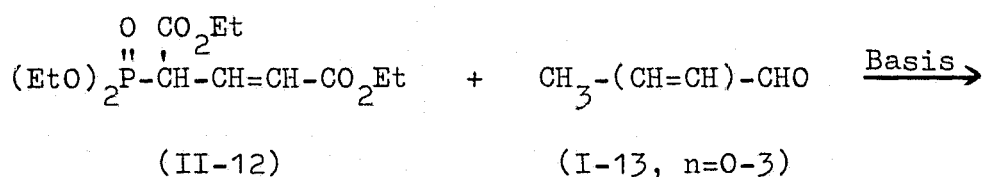


(II-10)

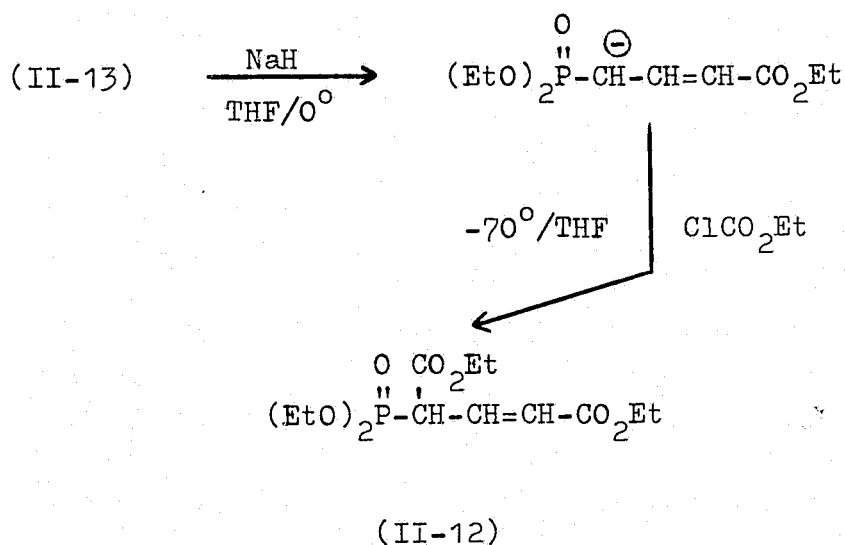
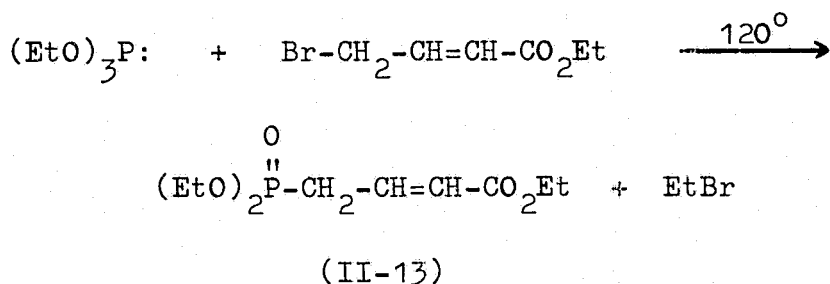


(II-11)

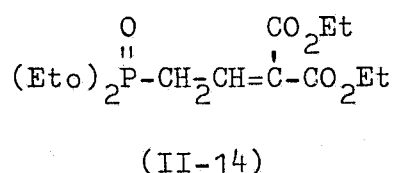
Aangesien die kruisgekonjugeerde fosforaan (I-12) moeilik met aldehyede reageer en soms ook nie die verwagte kondensasieprodukte lewer nie, is voorts besluit om die moontlike sintese van die fosfonaat (II-12) en die kondensasie daarvan met geskikte aldehyede as 'n alternatiewe reaksieroete na die kruisgekonjugeerde diësters (I-8, n=0-3), te ondersoek.



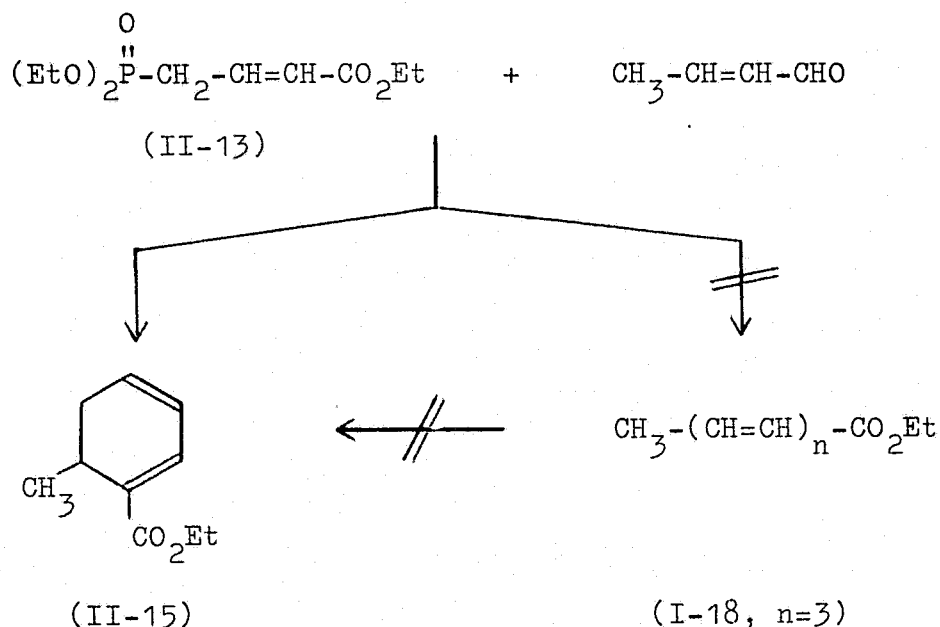
Vir die bereiding van die kruisgekonjugeerde fosfonaat (II-12) is die volgende sintese as 'n moontlikheid beskou:



Triëtielfosfonokrotonaat (II-13) is in goeie opbrengs volgens die metode van Sato en medewerkers⁴⁶ berei. Karbetoksilering van die fosfonaat (II-13) met etielchloroformiaat het 'n mengsel van produkte gelewer. KMR-analise van die reaksieproduk het getoon dat dit ongeveer 25% onveranderde fosfonaat (II-13) bevat. Dit was op daardie stadium nie moontlik om met sekerheid af te lei watter van die α - of die γ -gekarbetoksileerde fosfonaat, (II-12) of (II-14) respektiewelik, as hoofproduk ontstaan het nie.

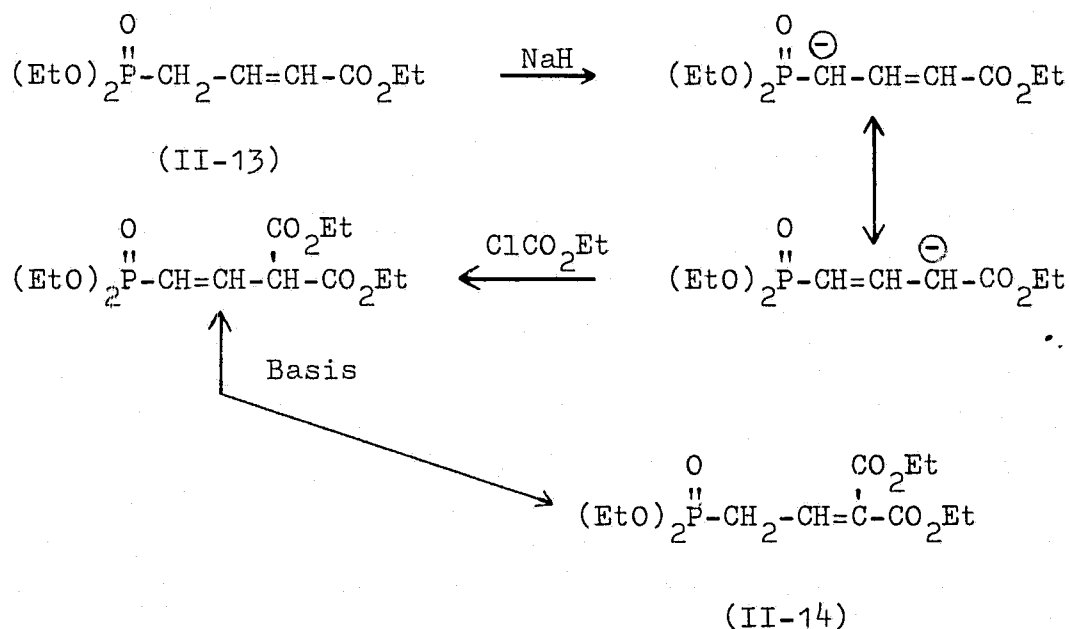


Ten einde voorlopig vas te stel of hierdie reaksieroete na die kruisgekonjugeerde diësters (I-8, $n=0-3$) enige belofte inhou, is besluit om bogenoemde fosfonaatmengsel sonder verdere suiwering met krotonaldehyd na behandeling met natriumhidried as basis, te kondenseer. Versigtige chromatografering van die reaksieproduk op silikagel het die sikliese mono-ester (II-15) as die enigste kondensasieproduk gelewer terwyl 'n hoeveelheid onveranderde fosfonaat herwin is.



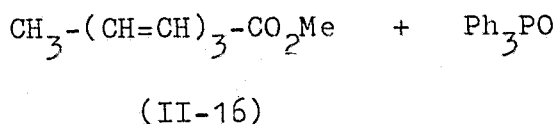
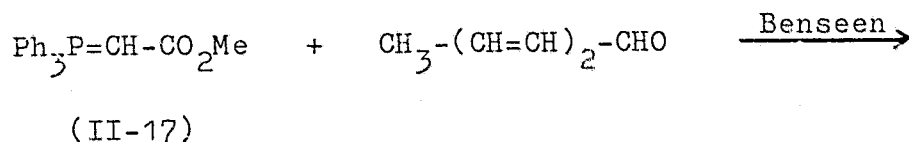
Verdere suiwering van die fosfonaatmengsel het sonder twyfel getoon dat karbetoksilering van die fosfonaat (II-13) feitlik uitsluitlik

by die γ -posisie plaasvind om die fosfonaat (II-14) te lewer. Hierdie bevinding is in ooreenstemming met die resultate van Melvin en Trost²² wat gevind het dat die alkilerings van poliënolate uitsluitlik by die α -posisie plaasvind, behalwe in die geval van halogeenverbindinge wat nukleofiele aanval op die halogeenatoom kan ondergaan.

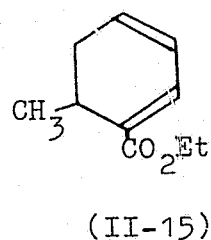
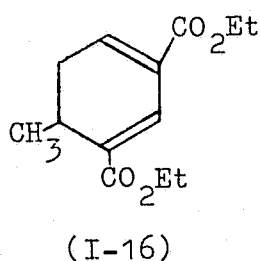


Alhoewel hierdie reaksieroete na die kruisgekonjugeerde diësters (I-8) dus oënskynlik geen belofte inhou nie, word die vorming van die sikliese diëster (II-15) onder hierdie omstandighede as baie insiggewend beskou, en werp dit ook lig op die ontstaan van verwante sikliese esters soos voorheen deur Labuschagne¹¹ en Pienaar¹² gerapporteer.

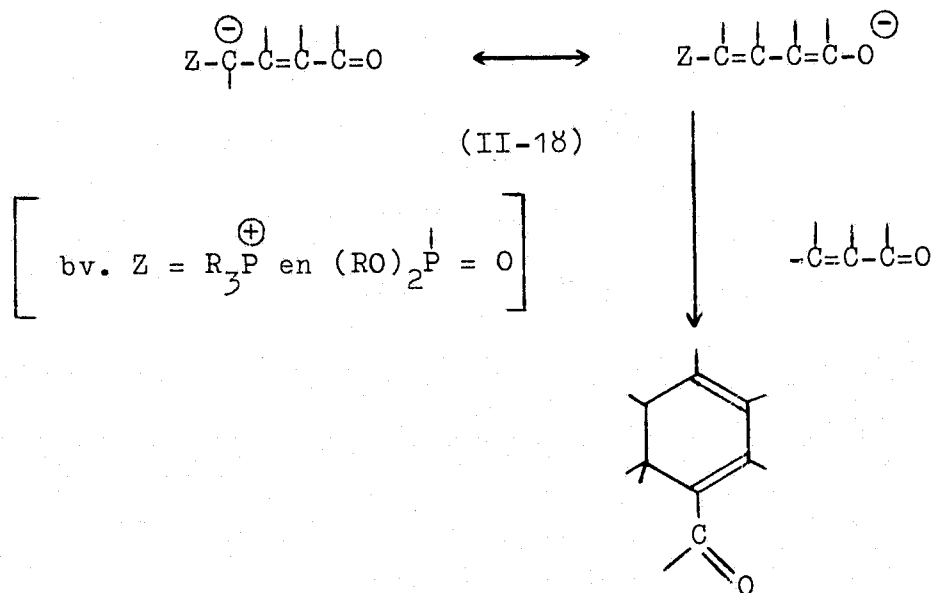
Die isolering van die sikliese monoëster (II-15) is van belang, veral in die lig van die feit dat die opeketting-isomeer (I-18, $n=3$) voorheen deur Pienaar¹² geïsoleer is na sy gepoogde kondensasie van die kruisgekonjugeerde fosforaan (I-12) met heksa-2,4-diënaal. Die metielester (II-16) kon ook in hoë opbrengs berei word deur die kondensasie van die fosforaan (II-17) met heksa-2,4-diënaal.



Hierdiŕ bevindings bewys dus dat die esters (I-18, $n=3$) en (II-16) wel as opekettingverbindings bestaan en nie onder Wittigreaksiekondisies sikliseer om sikliese esters van die tipe (II-15) te vorm nie. Die rede vir die ontstaan van sikliese esters van die tipe (I-16) en (II-15) moet dus eerder gesoek word by die uitsonderlike



verloop van die kondensasie van karbanione van die tipe (II-18) met α,β -onversadigde karbonielverbindings. n Verdere bespreking van die meganisme van hierdie tipe van reaksie word op p. 42 voortgesit.



SPEKTROSKOPIESE EIENSKAPPEA. MASSASPEKTRA

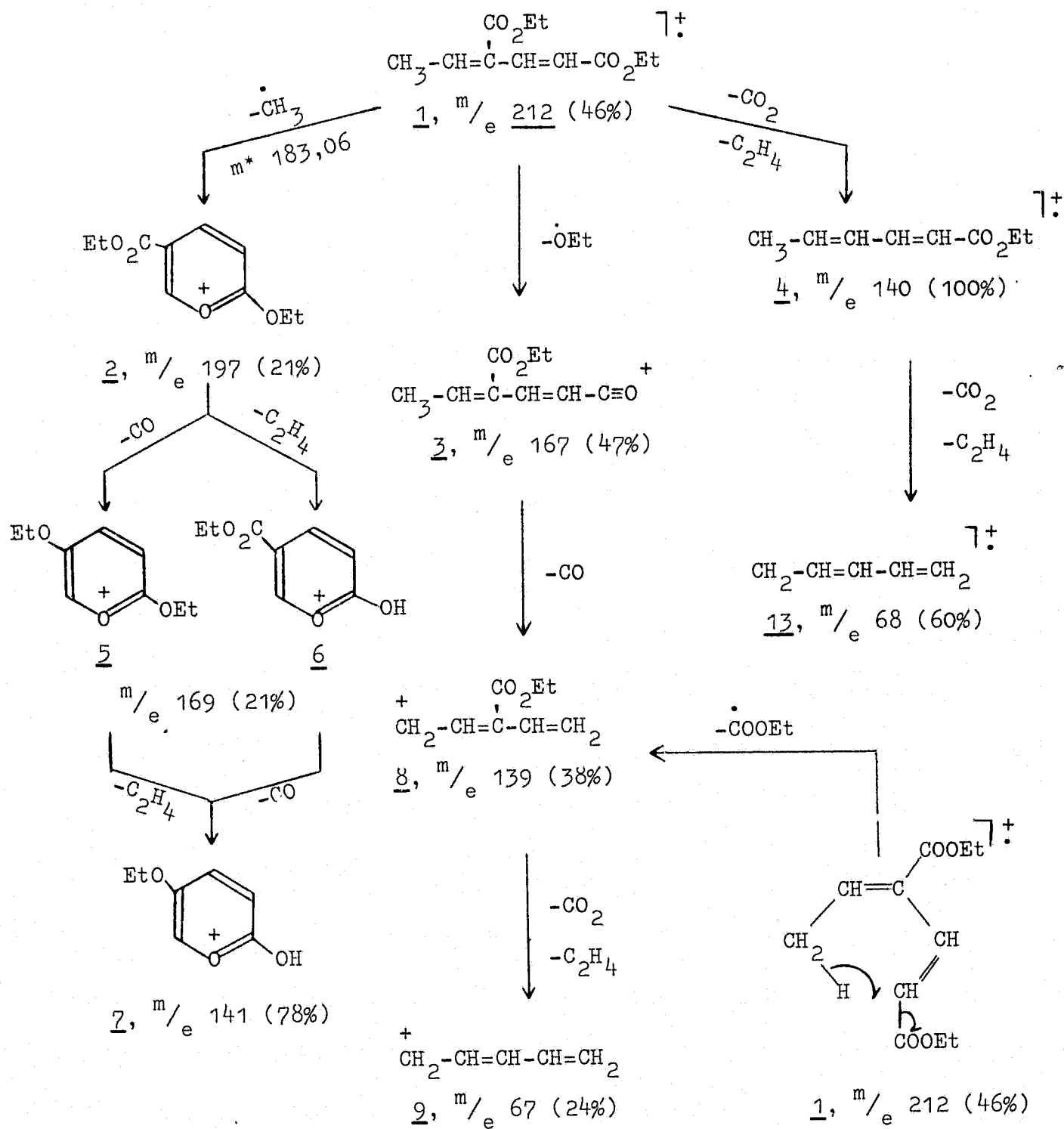
In die huidige bespreking van die massaspektra word die volgende gebruik deurgaans gevolg:

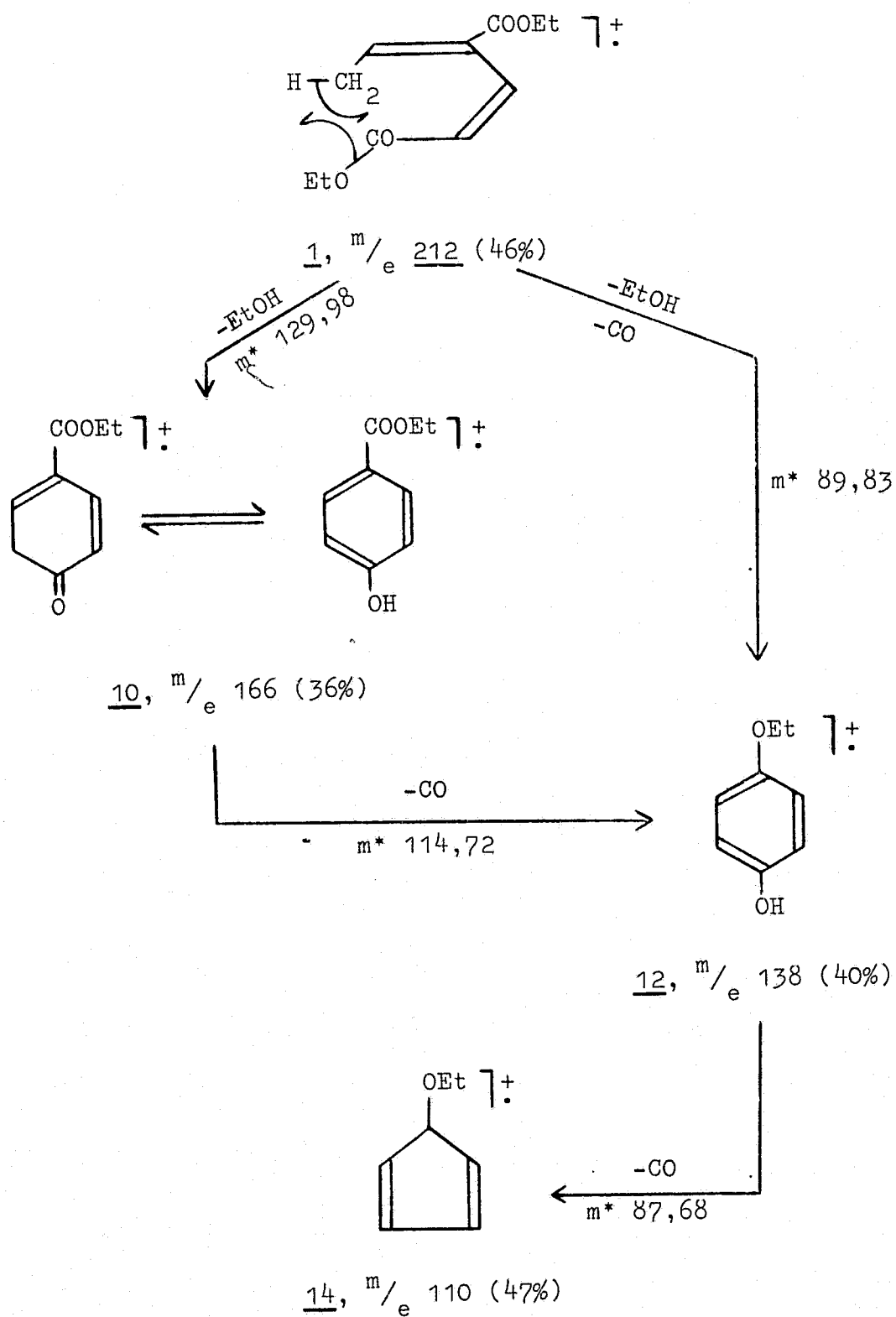
- (1) indien die massa van 'n ioon akkuraat gemeet is, word die m/e -waarde onderstreep terwyl die samestelling van die ioon, wat teoreties met die akkuraatgemete massa ooreenstem, tussen hakies aangegee word;
- (2) alle metastabiele oorgange word met die simbool m^* aangedui terwyl die akkurate posisie van die metastabiele piek ook aangegee word;
- (3) die intensiteit van elke piek in die massaspektrum word uitgedruk as 'n persentasie van die intensiteit van die mees prominente piek, d.w.s. die basispiek, waaraan 'n arbitrêre waarde van honderd persent toegeken is.

Etiel-4-etoksikarbonielheksa-2,4-diënoaat (I-8, n=0)

Die basispiek (4, m/e 140) van die kruisgekonjugeerde diëster (I-8, n=0) ontstaan vanaf die molekulêre ioon (1, m/e 212) deur die eenstapverlies van koolsuurgas en etileen, wat ook vir 'n tweede keer plaasvind om die baie prominente ioon (13, m/e 68) te vorm. Verlies van 'n metielradikaal (m^* 183,06) deur die molekulêre ioon (1) vind baie geredelik plaas, hoofsaaklik as gevolg van die vorming van die baie stabiele oksoniumioon (2, m/e 197) wat daarmee gepaard gaan. Die oksoniumioon ondergaan verder die verwagte verliese van koolstofmonoksied en etileen om die aromatiesse ione (5, en 6 m/e 169) te vorm. Laasgenoemde ione fragmenteer waarskynlik albei op soortgelyke wyse om die baie stabiele oksoniumioon (7, m/e 141) te vorm.

Verlies van 'n etoksikarbonielradikaal deur die molekulêre ioon (1) gaan waarskynlik met waterstofoordrag gepaard om die karbonium-ioon (8, m/e 139), wat verder op die gewone wyse na die ioon (9, m/e 67) fragmenteer, te vorm. Die molekulêre ioon (1) fragmenteer ook deur die verlies van etanol om waarskynlik die stabiele aromatiesse ioon (10, m/e 166) te vorm (m^* 129,98), wat dan agtereenvolgens verliese van twee molekules koolstofmonoksied ondergaan (m^* 114,72 en 87,68) met die vorming van die prominente ione (12, m/e 138) en (14, m/e 110).

SKEMA II-1 :Krakingspatroon van die kruisgekonjugeerde diëster (I-8, n=0)

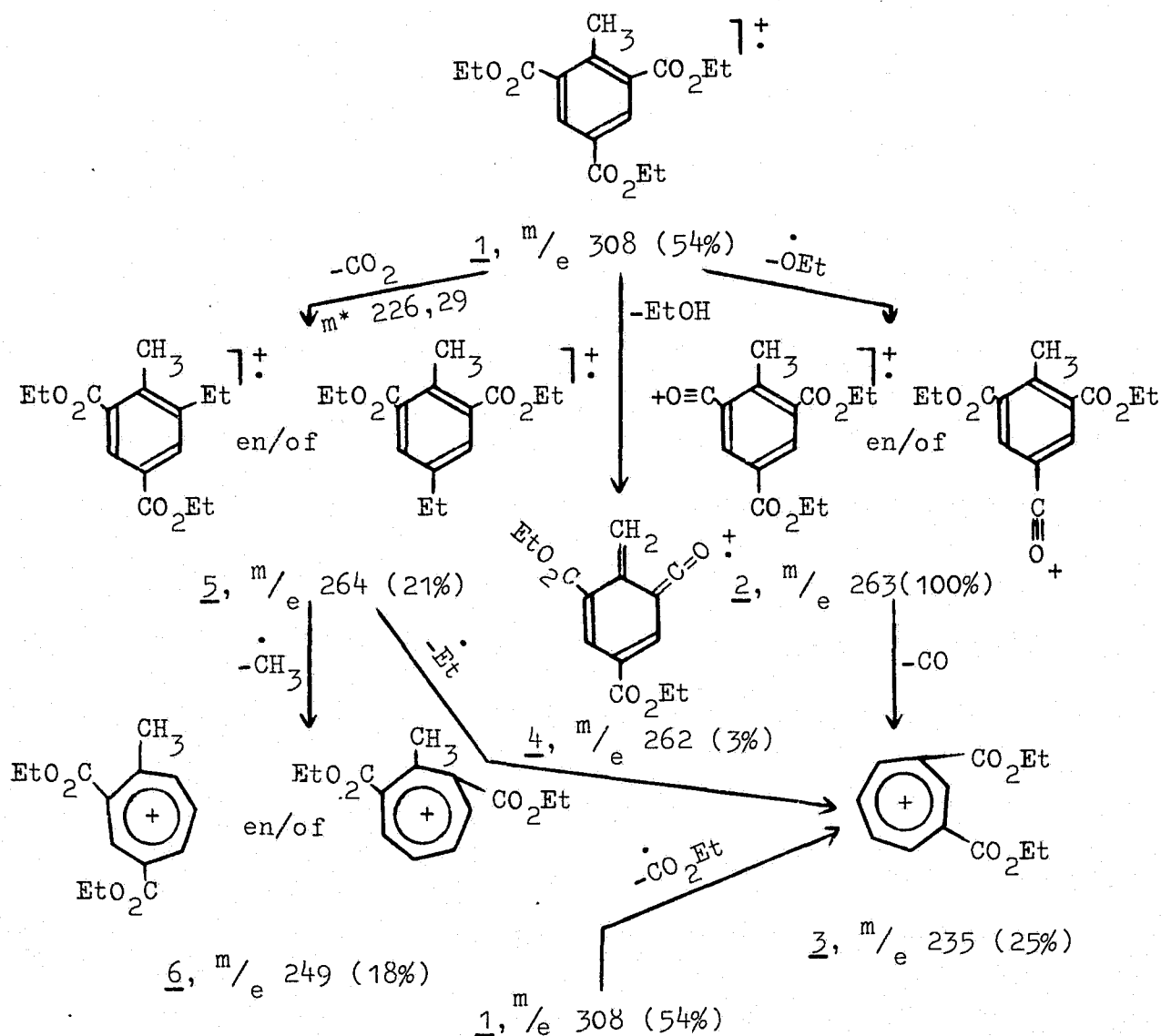
SKEMA II-1: (VERVOLG)

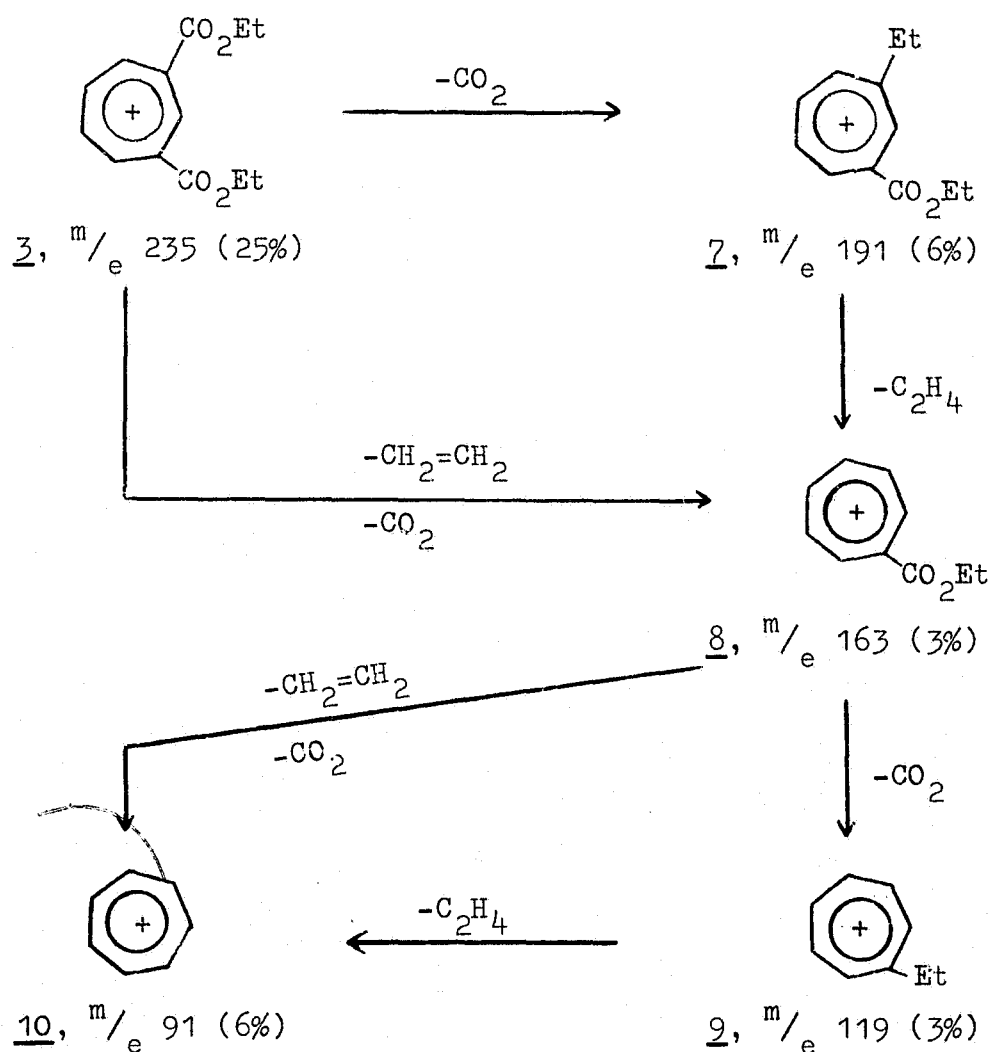
1,3,5-Triëtoksikarboniel-2-metielbenseen (II-1)

Soos die meeste tipiese aromatiese verbindings vorm hierdie triëster ook 'n relatiewe stabiele molekulêre ioon (1, m/e 308, 54%)⁵³. Die basispiek (2, m/e 263) ontstaan as gevolg van die verlies van 'n etoksiradikaal deur die molekulêre ioon (1). Verdere verlies van koolstofmonoksied deur die ioon (2), asook die eenstapverlies van 'n etoksikarbonielradikaal deur die molekulêre ioon (1), lei tot die vorming van die gesubstitueerde tropiliumioon (3, m/e 235) en uiteindelik na die tropiliumioon (10, m/e 91).

SKEMA II-2 :

Krakingspatroon van die aromatiese triëster (II-1)





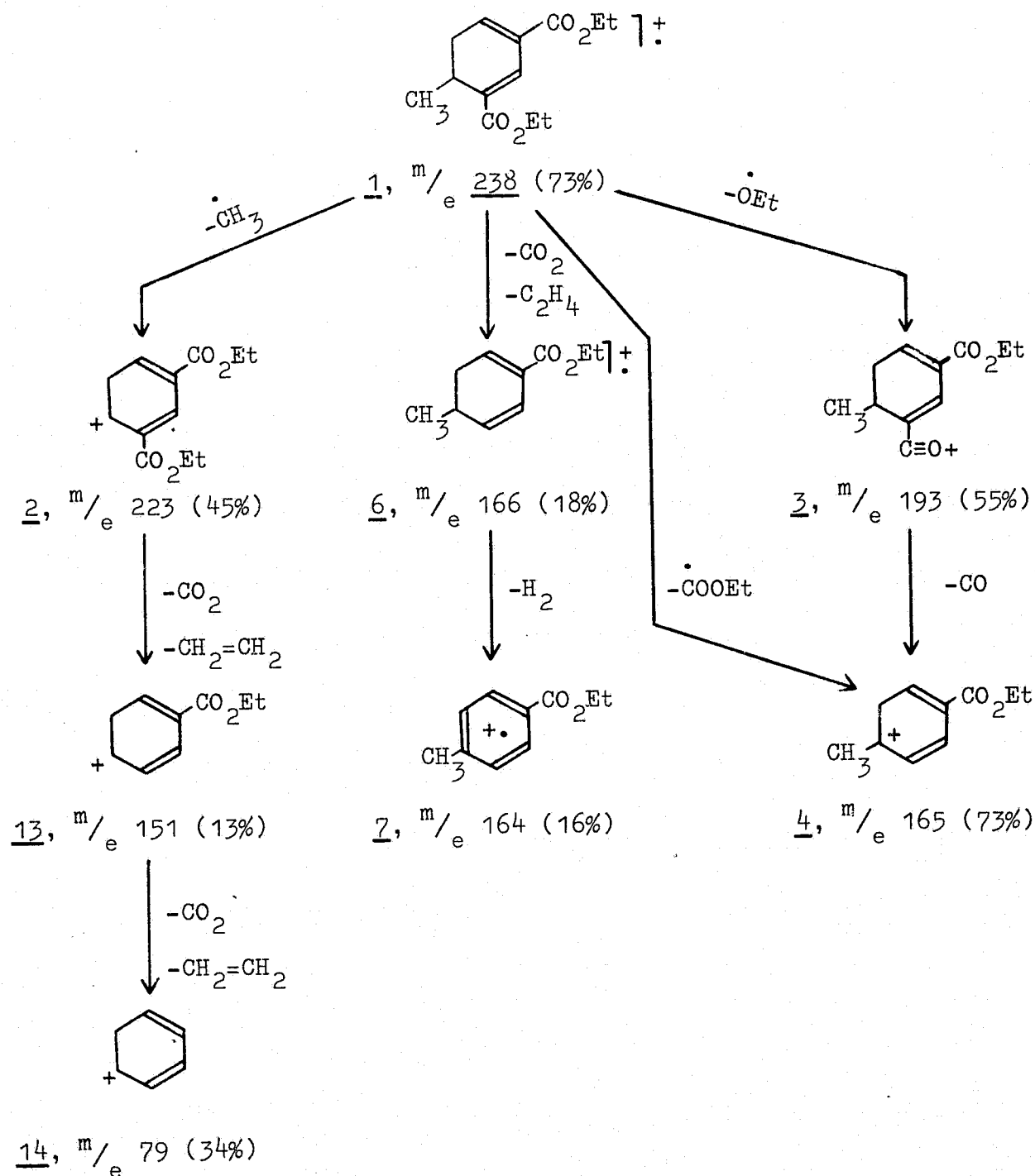
1,3-Diëtoksikarboniel-6-metiëlsikloheksa-1,3-dieën (I-16)

Die molekulêre ioon (1, m/e 238) fragmenteer soos 'n tipiese etiel-ester deur agtereenvolgende verliese van 'n etoksiradikaal en koolstofmonoksied, wat waarskynlik ook met die direkte verlies van 'n etoksikarbonielradikaal gepaard gaan, asook die eenstapverlies van koolsuurgas en etileen om die ione (4, m/e 165) en (6, m/e 166) respektiewelik te vorm. Die basispiek (9, m/e 93) ontstaan waarskynlik na 'n eenstapverlies van koolsuurgas en etileen deur die ioon (4), wat verder ook 'n etoksikarbonielradikaal verloor om die tolueenradikaalioon (5, m/e 92) te lewer. Laasgenoemde ioon fragmenteer op karakteristieke wyse deur die verlies van 'n waterstofatoom⁵⁴ om die stabiele tropiliumioon (8, m/e 91) te vorm. Verlies van waterstof gevolg deur die eenstapverlies van koolsuurgas en etileen deur die ioon (6) kan ook die ione (7) en (5) lewer. Die ioon (4) kan verder ook agtereenvolgende verliese van 'n etoksiradikaal, 'n metielradikaal en koolstofmonoksied ondergaan om die ione (10, m/e 120), (11, m/e 105) en

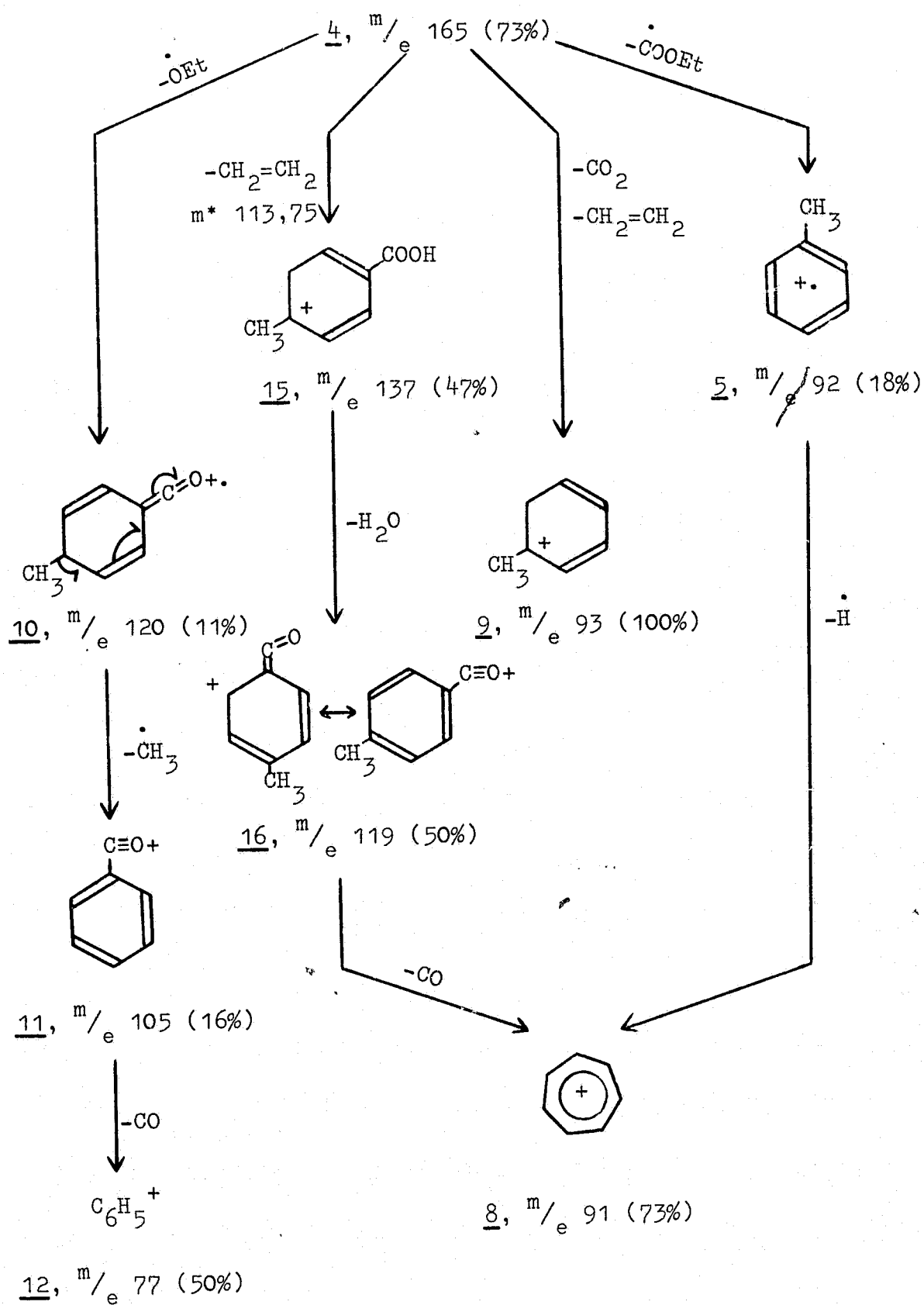
uiteindelik die stabiele karboniumioon (12, m/e 77) respektiewelik te vorm. Verlies van 'n metielradikaal deur die molekulêre ioon (1) lei verder tot die vorming van die karboniumioon (2, m/e 223) wat twee eenstapverliese van koolsuurgas en etileen met waterstof-oordrag ondergaan om die ione (13, m/e 151) en (14, m/e 79) te lewer.

SKEMA II-3 :

Krakingspatroon van die diëster (I-16)

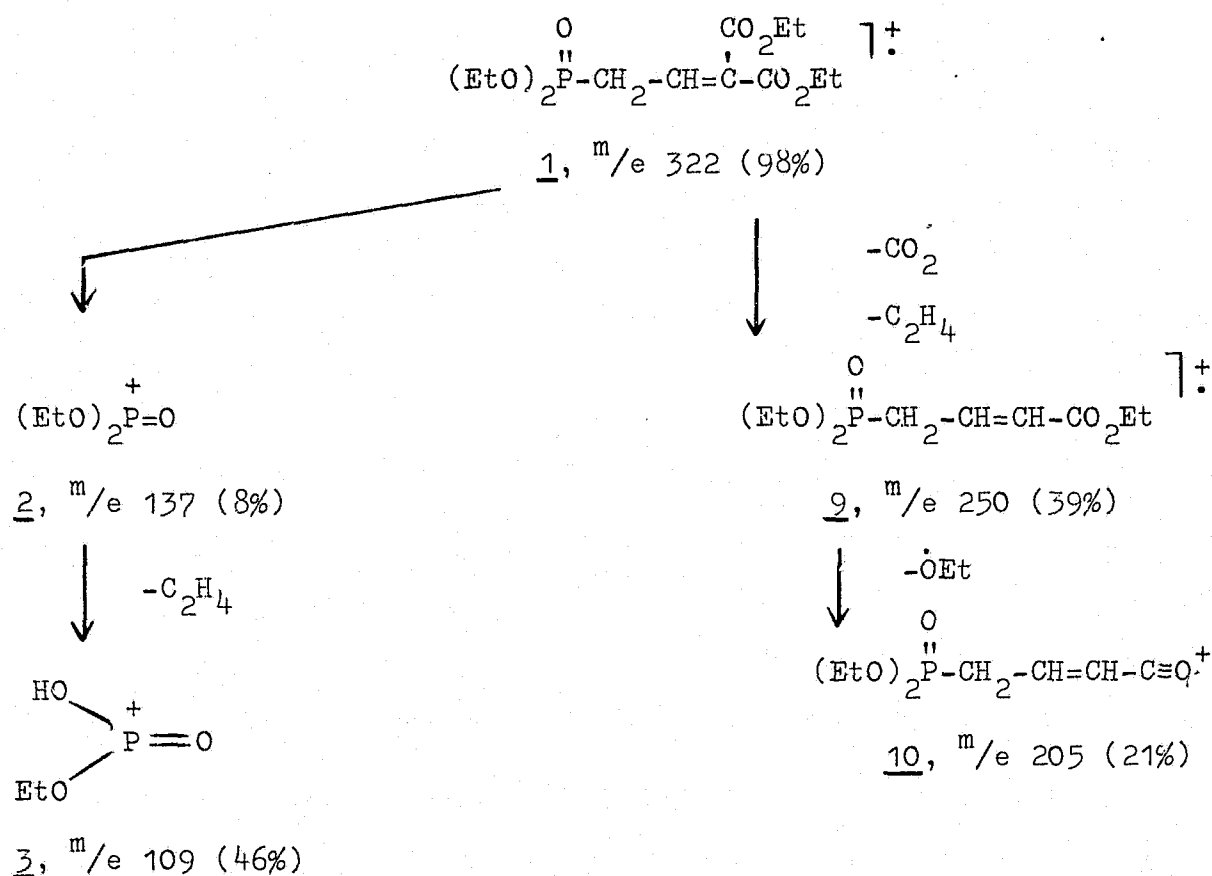


SKEMA II-3 (VERVOLG)

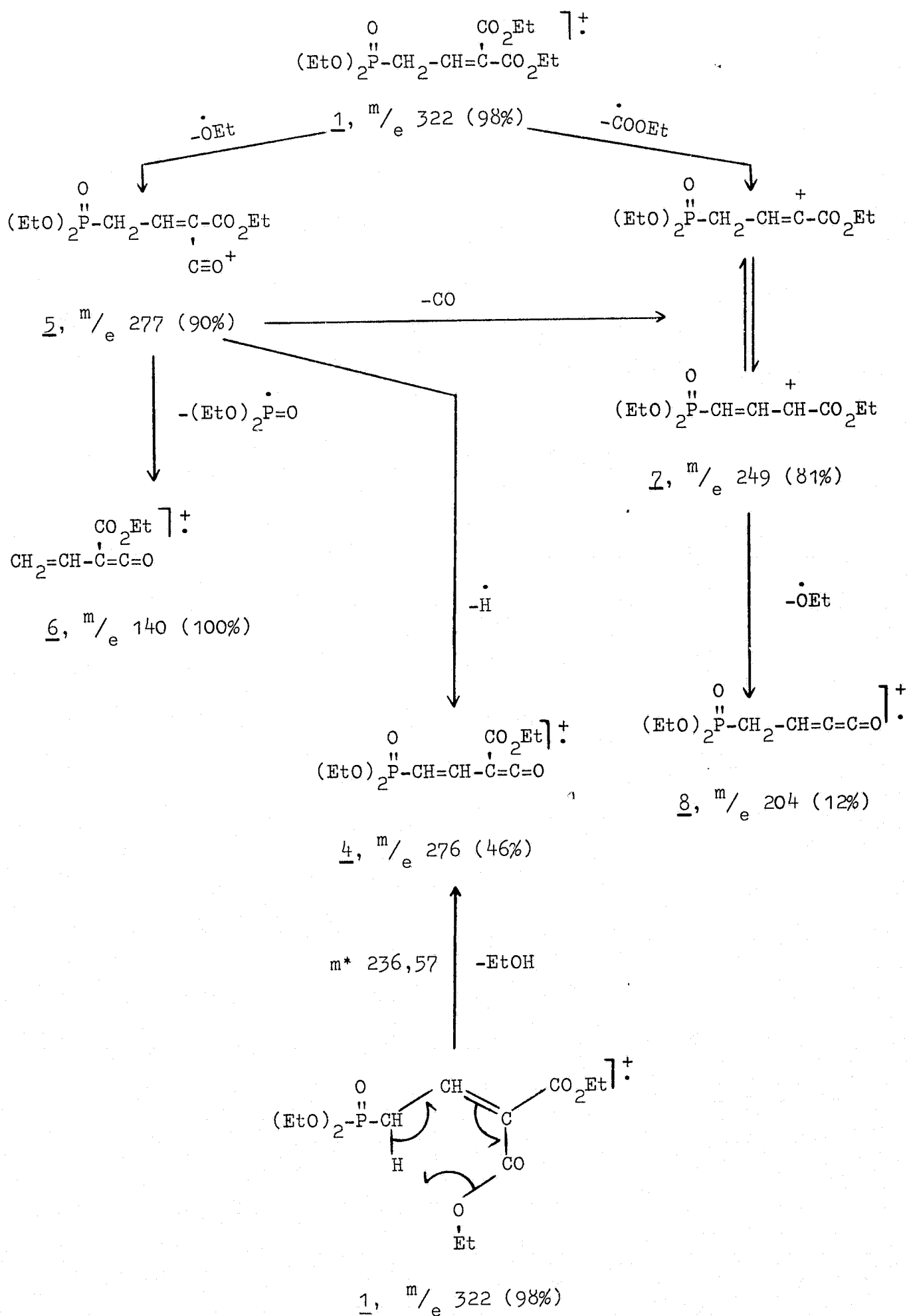


Triëtiel-2-etoksikarboniel-4-fosfonokrotonaat (II-14)

Alhoewel massaspektrometriese data aangaande die krakingspatrone van fosfonate baie skaars is, lewer die interpretasie van die fragmentasiepatroon van die fosfonaat (II-14) geen besondere probleme nie (vgl. skema (II-4)). Soos wat van 'n diëtielfosfonaat verwag kan word, ondergaan die molekulêre ioon (1, m/e 322) α -splittings gevolg deur etileenverlies om die fosfoniumione (2, m/e 137) en (3, m/e 109) te lewer⁵⁵ wat met die gedrag van triëtielfosfiet ooreenstem^{53,56}. Verder verloor die molekulêre ioon (1) etanol, waarskynlik oor 'n sesledige sikliese oorgangstoestand, óf eers 'n etoksi- gevolg deur 'n waterstofradikaal om via die baie prominente oksoniumioon (5, m/e 277) in albei gevalle uiteindelik die belangrike radikaalioon (4, m/e 276) te lewer. Die basispiek (6, m/e 140) ontstaan, soos voorheen gevind⁵⁵, vanaf die oksoniumioon (5) deur die verlies van die diëtoksi-fosfienoksiedradikaal. Gewone fragmentasie van die etoksikarboniel-substituentte gee verder aanleiding tot die vorming van die ione (9, m/e 250) en (10, m/e 205).

SKEMA II-4 :Krakingspatroon van die fosfonaat (II-14):

SKEMA II-4 (VERVOLG)



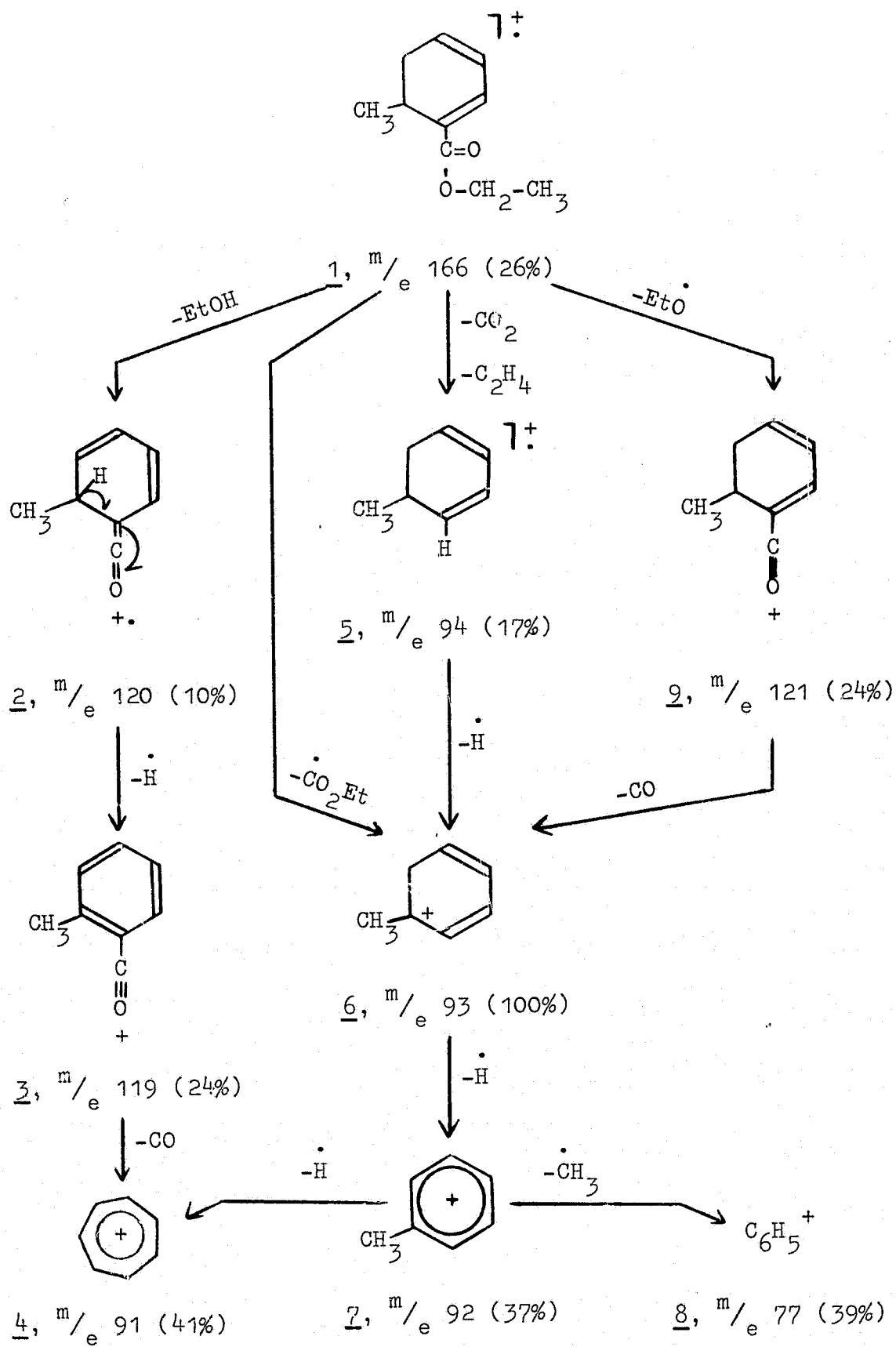
1-Etoksikarboniel-6-metielsikloheksa-1,3-dieen (II-15)

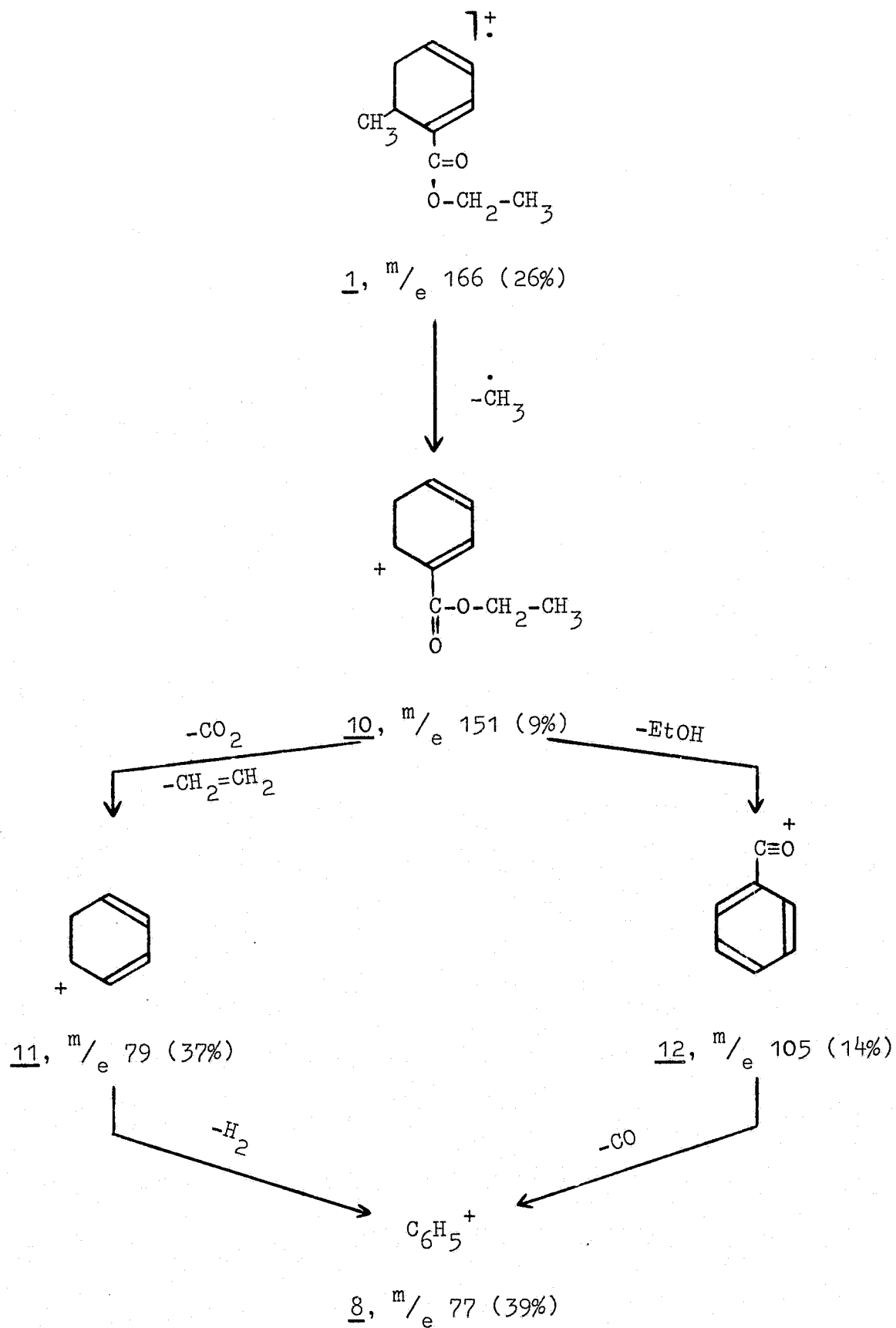
Die hooffragmentasie van die mono-ester (II-15) lei tot die uiteinde-like vorming van die „fenielkatioon” (8, m/e 77) en die tropilium-ioon (4, m/e 91). Soos 'n tipiese etielester fragmenteer die molekulêre ioon (1, m/e 166) deur agtereenvolgende verliese van 'n etoksi-radikaal en koolstofmonoksied, wat waarskynlik ook met die direkte verlies van 'n etoksikarbonielradikaal gepaard gaan, asook die eenstap-verlies van koolsuurgas en etileen, gevolg deur die verlies van 'n waterstofradikaal, om uiteindelik die basispiek (6, m/e 93) te vorm.

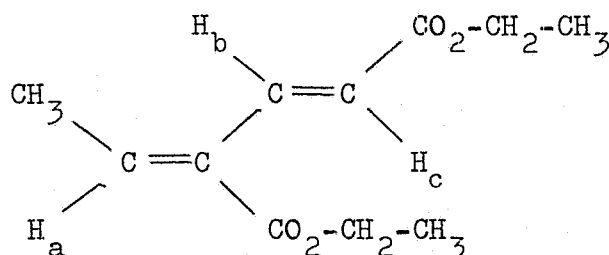
Die molekulêre ioon (1) fragmenteer ook deur die verlies van 'n metiel-radikaal om die karboniumioon (10, m/e 151) te vorm. Verdere verliese van etanol en koolstofmonoksied, asook die eenstapverlies van koolsuurgas en etileen gevolg deur waterstofverlies, lei in albei gevalle na die vorming van die „fenielkatioon” (8).

SKEMA II-5:

SKEMA II-5:

Krakingspatroon van die mono-ester (II-15)

SKEMA II-5: (VERVOLG)

B. KERNMAGNETIESERESONANSIESPEKTRATABEL II-1Etiel-4-etoksikarboniel-2,4-heksadiënoaat (I-8, n=0) in CDCl₃

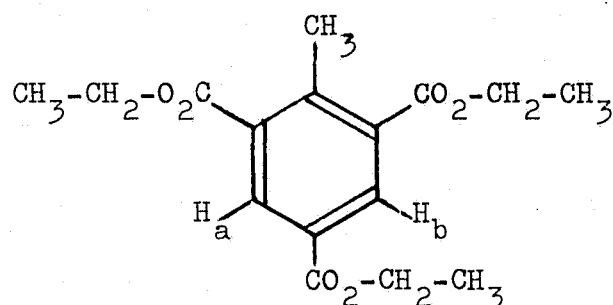
Protone	Chemiese verskuiwing, τ	Multiplisiteit
$\text{CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	8,68	Breë triplet, J 7Hz, 6H
$\text{CH}_3\text{-CH=}$	7,98	Doeblet, J 7,5Hz, 3H
$\text{CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	5,74	Breë kwartet, J 7Hz, 4H
H_c	3,49	Doeblet, J_{bc} 16Hz, 1H
H_a	2,86	Breë kwartet, J 7,5Hz, 1H
H_b	2,43	Breë doeblet, J_{bc} 16Hz, 1H

Die volledige interpretasie van die KMR-spektrum van die kruisgekonjugeerde diëster (I-8, n=0) word in tabel (II-1) aangegee. Soos vanaf die struktuurformule vir (I-8, n=0) afgelei kan word, behoort die olefiniese proton H_b van die aanwesige protone die meeste ont-skerm te wees. In ooreenstemming hiermee word H_b as 'n doeblet by τ 2,43 aangetref en bevestig die grootte van die koppeling tussen H_b en H_c (J_{bc} 16 Hz) ook die voorgestelde trans-konfigurasie om

die α, β -olefiniese binding. Die voorgestelde konfigurasie om die γ -olefiniese binding word deur die chemiese verskuiwing van H_a (τ 2,86) bevestig, wat volgens verwagting by effense laer veld as die ooreenstemmende proton van etielkrotonaat (τ 3,03) behoort te resoneer.

TABEL II-2

1,3,5-Triëtoksikarboniel-2-metielbenseen (II-1) in $CDCl_3$



Protone	Chemiese verskuiwing, τ	Multiplisiteit
$CO_2-\underline{CH_2}-\underline{CH_3}$	8,59	Triplet, J 7Hz, 9H
$\underline{CH_3}-\overset{\cdot}{C}=$	7,26	Singulet, 3H
$CO_2-\underline{CH_2}-CH_3$	5,59	Kwartet, J 7Hz, 6H
H_a, H_b	1,65	Singulet, 2H

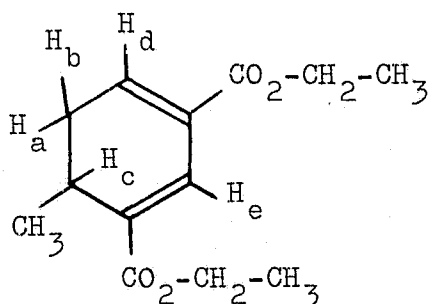
In tabel (II-2) word die volledige analise van die MR-spektrum van die aromaties triëster (II-1) uiteengesit. Afgesien van die gewone signale as gevolg van die aanwesigheid van die magneties ekwivalente etoksikarbonielgroepe, asook 'n enkele aromaties metiel-substituent, word die twee chemies ekwivalente aromaties protone

(H_a en H_b) as 'n tweeprotonsingulet by lae veld (τ 1,65) waargeneem.

TABEL II-3

1,3-Diëtoksikarboniel-6-metielsikloheksa-1,3-dieen (I-16) in

CDCl₃



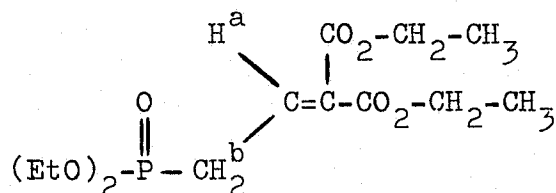
Protone	Chemiese verskuiwing, τ	Multiplisiteit
$\text{CH}_3-\text{CH}-$	9,02	Doeblet, J 7Hz, 3H
$\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	8,68	Triplet, J 7Hz, 6H
H _a , H _b	7,46	Multiplet, 2H
H _c	~ 7,30-7,03	Multiplet, 1H
$\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	5,74	Breë kwartet, J 7Hz, 4H
H _d	2,87	Multiplet, J _{de} 1,5Hz, J _{dc} 1Hz, 1H
H _e	2,58	Doeblet, J _{de} 1,5Hz, 1H

In tabel (II-3) word die KMR-data vir die sikliese diëster (I-16) saamgevat. Die KMR-spektrum is ingewikkeld en gevolglik is die tegniek van spinontkoppeling aangewend om interpretasie daarvan te vergemaklik. Afgesien van die gewone signale as gevolg van die aanwesigheid van die twee magneties ekwivalente etoksikarboniel-

groepe en 'n enkele alifatiese metielsubstituent, word die KMR-spektrum verder deur die aanwesigheid van 'n alifatiese driepron-multiplet sowel as 'n olefiniese eenpronmultiplet en -doeblet gekenmerk. Spinontkoppeling by 427,6Hz (τ 2,87) het die olefiniese multiplet (H_d) laat verdwyn terwyl die olefiniese doeblet (H_e) na 'n singulet gereduseer is, en die alifatiese driepronmultiplet ook vereenvoudig het. Netso het spinontkoppeling by 152,0Hz (τ 7,46) die chemiese verskuiwing van die alifatiese tweepronmultiplet (H_a en H_b) bevestig terwyl die olefiniese multiplet (H_d) in die proses na 'n paar doeblette (J_{dc} 1Hz en J_{de} 1,5Hz) vereenvoudig het. Die kompleksiteit van die alifatiese multiplet is as gevolg van koppeling tussen H_a , H_b en H_c , wat aldrie verskillend is weens die aanwesigheid van 'n aangrensende chirale senter, asook langafstand-koppeling met H_d .

TABEL II-4

Triëtiel-2-etoksikarboniel-4-fosfonokrotonaat (II-14) in $CDCl_3$

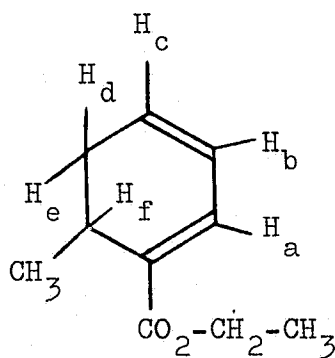


Protone	Chemiese verskuiwing, τ	Multiplisiteit
$\text{CO}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ en $-\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	8,85-8,53	Multiplet, J 7Hz, 12H
$\text{P} - \text{CH}_2^b - \text{CH}^a =$	7,02	Doeblet van doeblette, J_{ab} 8Hz, J_{PH_b} 23Hz, 2H
$\text{CO}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ en $-\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	6,14-5,52	Multiplet, J 7Hz, 8H
$-\text{CH}_2^b - \text{CH}^a = \text{C} -$	3,02	Doeblet van triplete J_{ab} 8Hz, J_{PH_a} 7Hz, 1H

Die volledige interpretasie van die KMR-spektrum van die fosfonaat (II-14) word in tabel (II-4) saamgevat. Die metileenprotone ($-\text{CH}_2^b$) is met H_a (J 8Hz) sowel as met aangrensende fosforatoom (J 23Hz) gekoppel en word dus as een paar doeblatte waargeneem. H_a is aan koppeling met die aangrensende metileenprotone sowel as langafstandkoppeling met die fosforatoom blootgestel en word gevolglik as 'n doeblat van triplete waargeneem.

TABEL II-5

1-Etoksikarboniel-6-metielsikloheksa-1,3-dieen (II-15) in CDCl_3

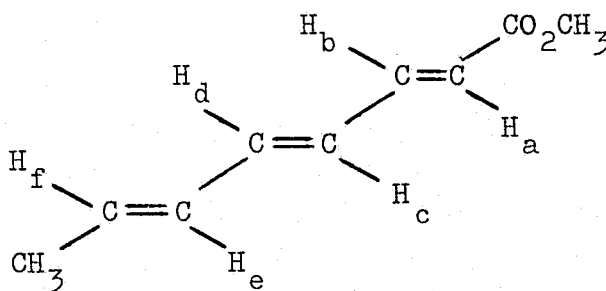


Protone	Chemiese verskuiwing, τ	Multiplisiteit
$\text{CH}_3-\text{CH}-$	9,02	Doeblat, J 7Hz, 3H
$\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	8,72	Triplet, J 7Hz, 3H
H_d, H_e	7,82-7,48	Multiplet, 2H
H_f	7,42-6,92	Multiplet, 1H
$\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	5,79	Kwartet, J 7Hz, 2H
H_b, H_c	4,08-3,92	Multiplet, 2H
H_a	3,12-2,96	Multiplet, 1H

In tabel (II-5) word die KMR-data vir die sikliese mono-ester (II-15) saamgevat. Die KMR-spektrum is ingewikkeld en gevolglik is die tegniek van spinontkoppeling aangewend om die interpretasie daarvan te vergemaklik. Spinontkoppeling by 59,9Hz (τ 9,02, alifatiese metielgroep) het tot vereenvoudiging van die multiplet by τ 7,42-6,92 (H_f) gelei. Netso het spinontkoppeling by 364,5Hz (τ 4,07) die multiplet by τ 3,12-2,96 (H_a) na 'n singulet gereduseer, terwyl die multiplet by τ 7,82-7,48 (H_d , H_e) ook vereenvoudig het. Spinontkoppeling by 167,0Hz (H_d , H_e , H_f) het tot 'n vereenvoudiging van die multiplet by τ 4,06-3,90 (H_b , H_c) aanleiding gegee, terwyl die doeplet by τ 9,02 tot 'n singulet gereduseer is.

TABEL II-6

Metiel-2,4,6-oktratriënoaat (II-16) in $CDCl_3$



Protone	Chemiese verskuiwing, τ	Multiplisiteit
$\underline{CH_3}-CH=$	8,18	Doeplet, J 5,5Hz, 3H
$-CO_2-\underline{CH_3}$	6,27	Singulet, 3H
H_a, H_c, H_d, H_e en H_f	$\sim 4,33-3,35$	Multiplet, 5H
H_b	2,70	Doeplet van doeplette, J_{ab} 15Hz, J_{bc} 10Hz, 1H

Die KMR-spektrum van metiel-2,4,6-oktatriënoaat (II-16) word gekarakteriseer deur 'n drieprotondoeblet by τ 8,18 wat die teenwoordigheid van 'n „olefiniese“ metielsubstituent bewys. Die estermetielprotone word as 'n singulet by τ 6,27 waargeneem terwyl die trans-konfigurasie van die α -dubbelbinding deur die koppelingskonstante J_{ab} (15Hz) bewys word. H_a , H_c , H_d , H_e en H_f word as 'n komplekse multiplet (τ 4,33-3,38) waargeneem wat nie sondermeer opgelos kon word nie.

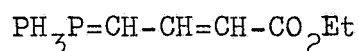
HOOFSTUK III

DIE MEKANISME VIR DIE VORMING VAN SIKLIESE DIËSTERS GEDURENDE

DIE KONDENSASIE VAN 3-ETOKSIKARBONIELALLILIDEENTRIFENIEL-

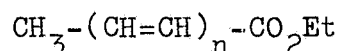
FOSFORAAN (I-10) MET KARBONIELVERBINDINGS

Soos in hoofstuk I uiteengesit is, het die ondersoek van Pienaar¹² en Labuschagne¹¹ bewys dat die fosforaan (I-10) met die keto-esters (I-11) reageer om die sikliese diësters (I-14, n=0-2), in plaas van die verwagte kruisgekonjugeerde verbindings (I-9, n=1-3), te lewer.

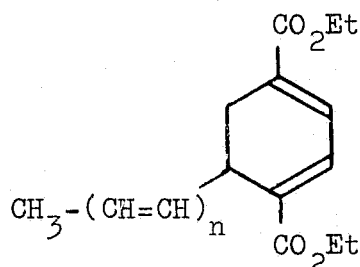


(I-10)

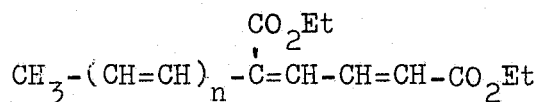
+



(I-11)

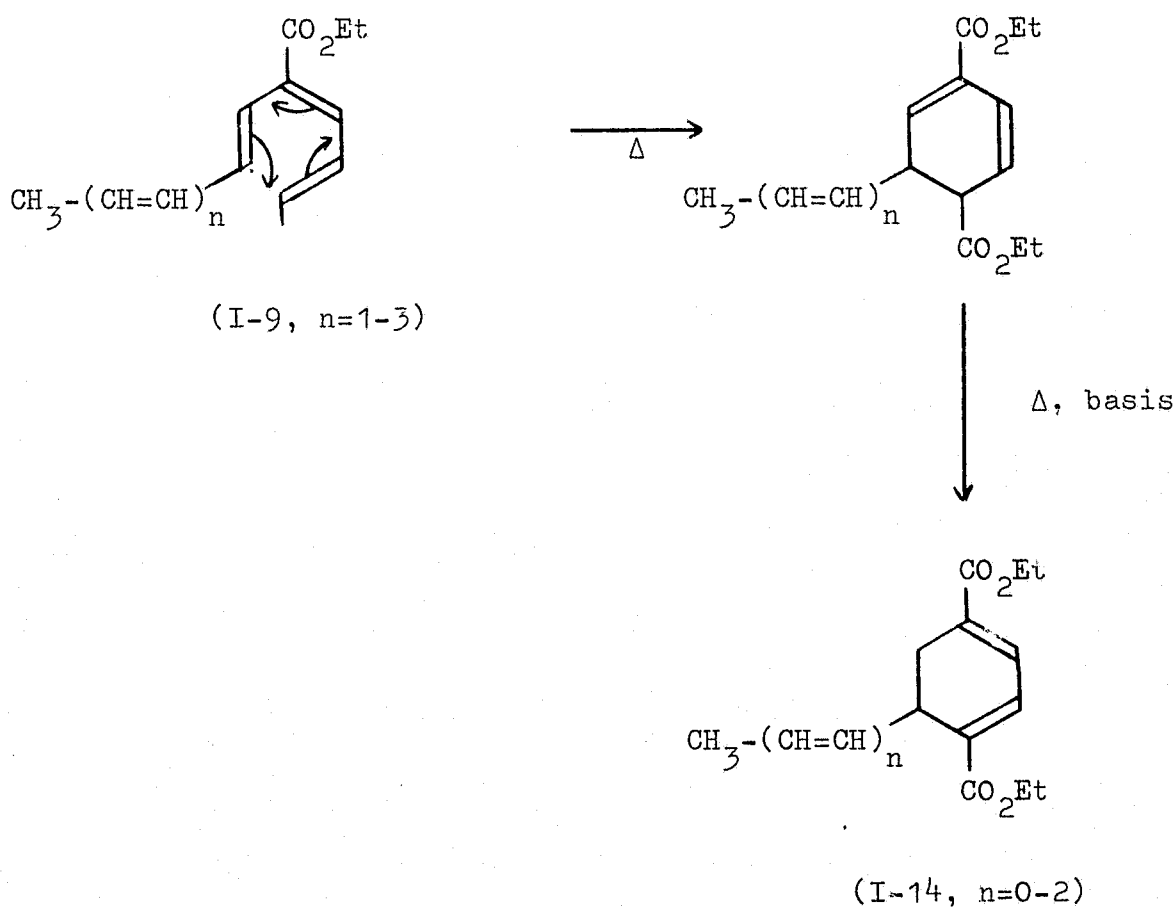


(I-14)

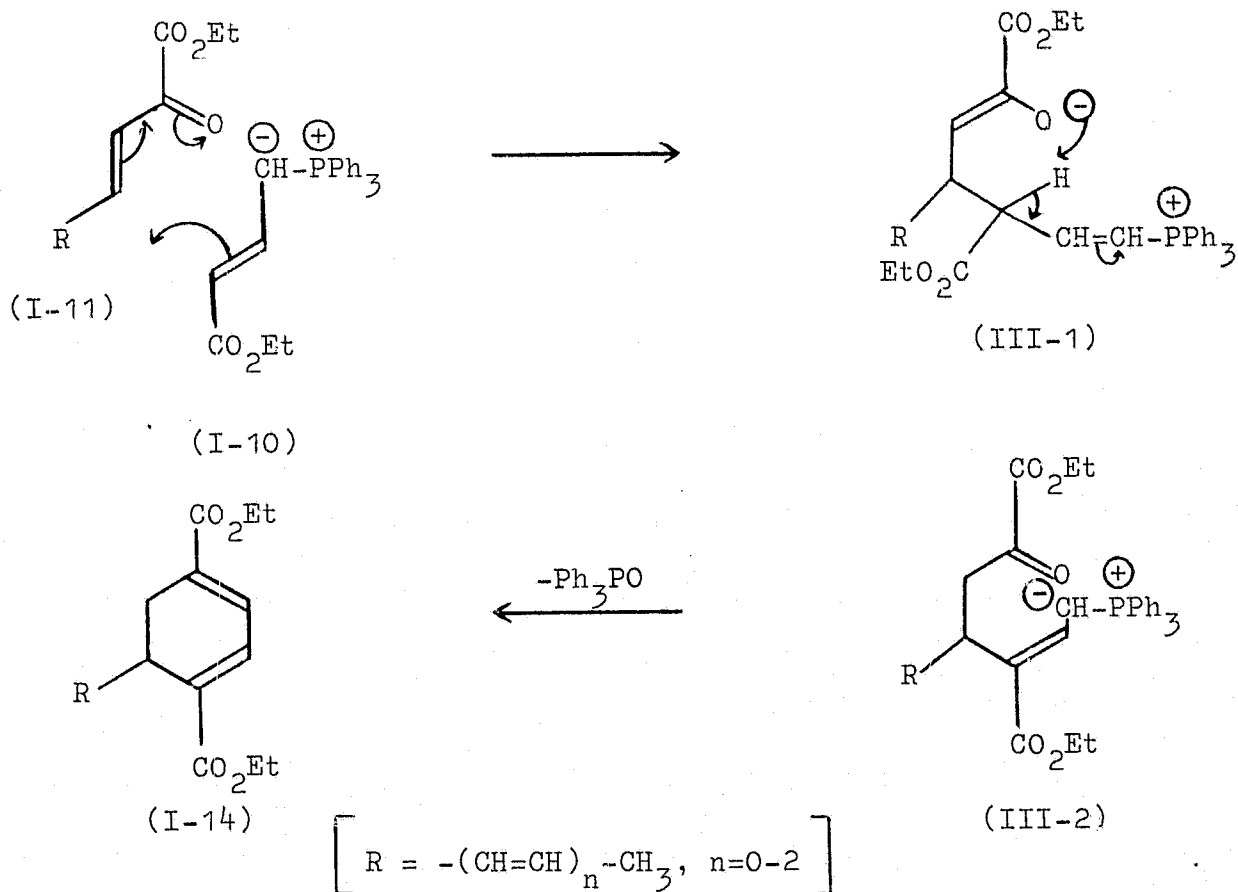


(I-9, n=1-3)

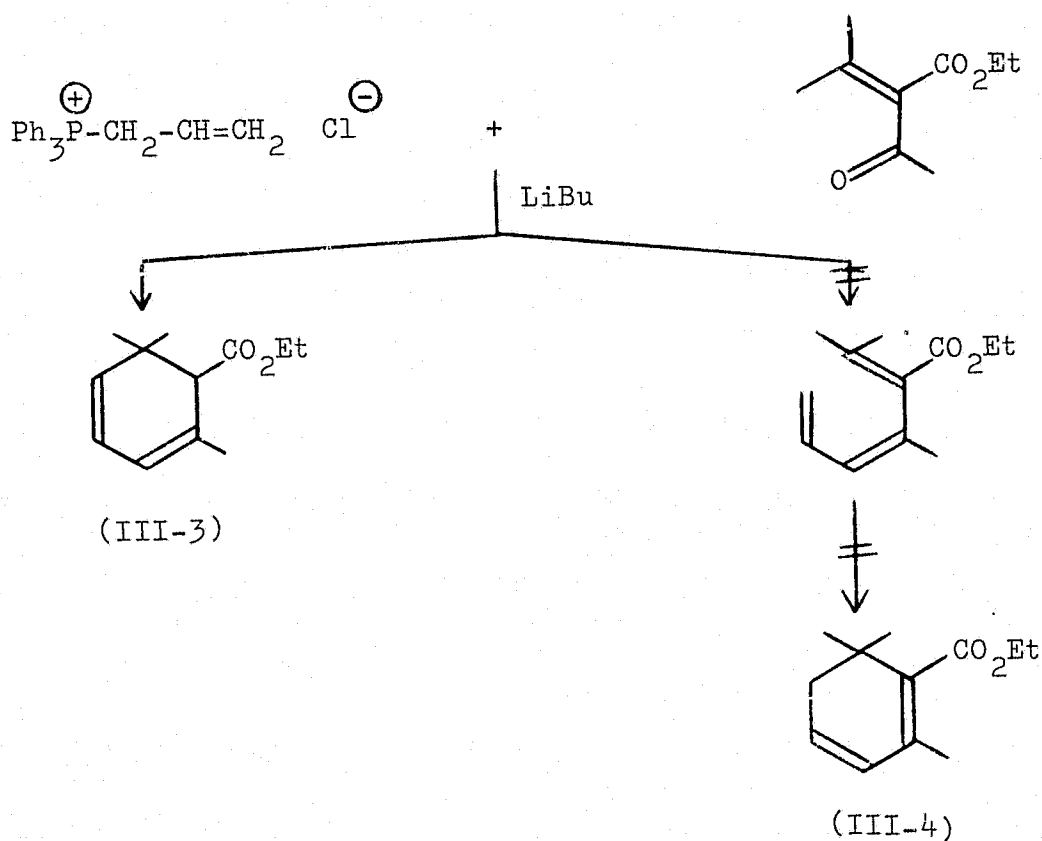
Die meganisme waarvolgens die sikliese diësters (I-14, n=0-2) onder die kondisies van die reaksie kan ontstaan, vorm die basis van hierdie deel van die ondersoek. Labuschagne¹¹ het die moontlikheid oorweeg dat die sikliese diësters (I-14, n=0-2) die resultaat is van 'n intramolekulêre Diels-Alder-tipe ringsluiting van die intermediêr-gevormde asikliese diësters (I-9, n=1-3) gevolg deur 'n dubbele alliel-omskakeling onder die invloed van hitte en 'n swak basiese medium.



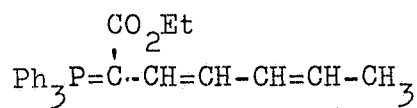
Pienaar¹² het ook die aantreklike moontlikheid van 'n Michaeladdisie⁵⁷⁻⁵⁹ van die fosforaan (I-10) aan die α, β -onversadigde karbonielverbinding (I-11) oorweeg. Sodoende word die betaïen (III-1) gelewer wat die intermediêre fosforaan (III-2) sal vorm na intramolekulêre protonverskuiwing via 'n sesledige sikliese oorgangstoestand. Die sikliese diësters (I-14, $n=0-3$) kan dan deur middel van 'n intramolekulêre karbonielolefinering gevorm word.



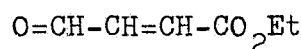
Hierdie meganisme stem ooreen met die verklaring wat Büchi en medewerkers⁶⁰ onlangs gegee het vir die onverwagse vorming van die sikliese ester (III-3) in plaas van die verlangde gekonjugeerde ester (III-4).



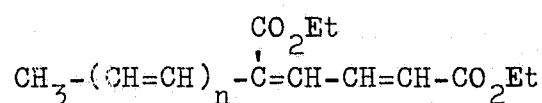
Ten einde verdere kennis in te win omtrent die moontlike meganisme waarvolgens bogenoemde sikliese diësters ontstaan, is besluit om die kondensasie van die fosforaan (III-5) met etiel-trans- β -formielakrilaat (III-6) te ondersoek.



(III-5)

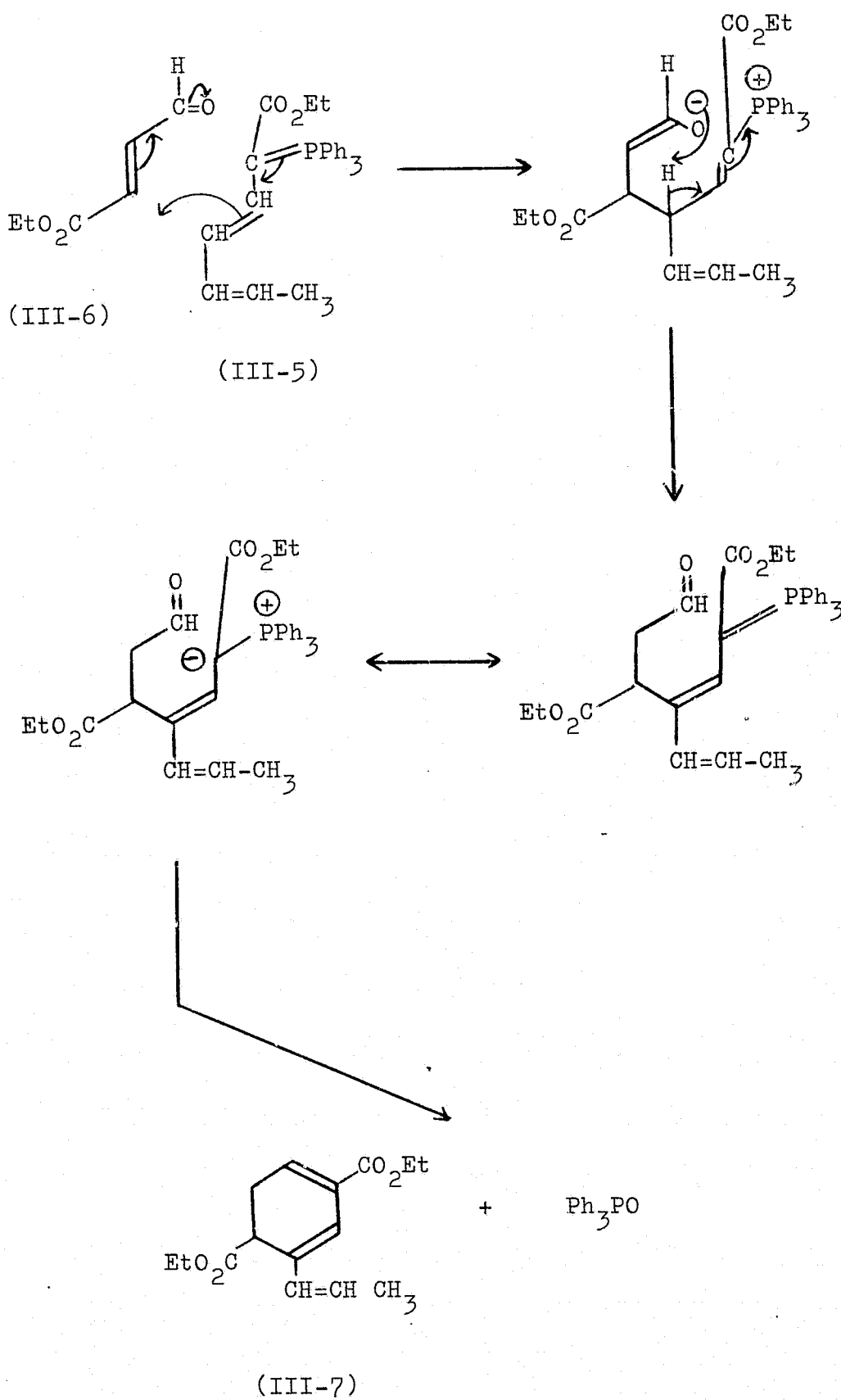


(III-6)

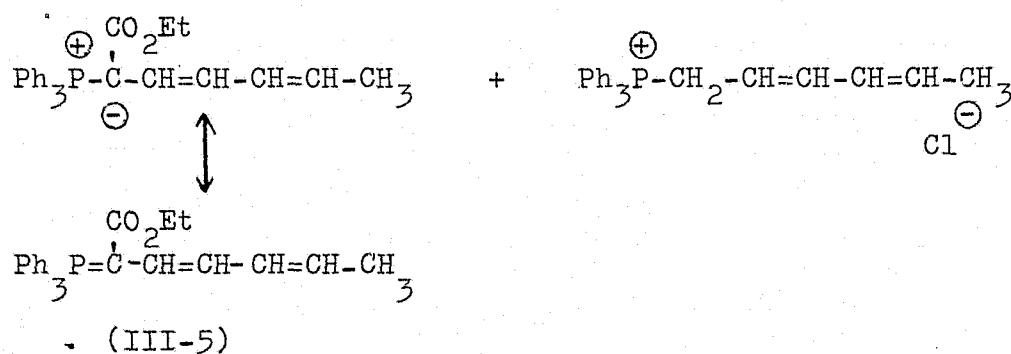
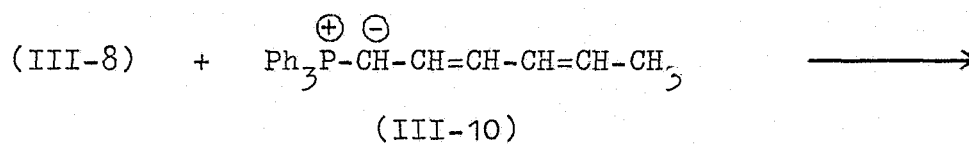
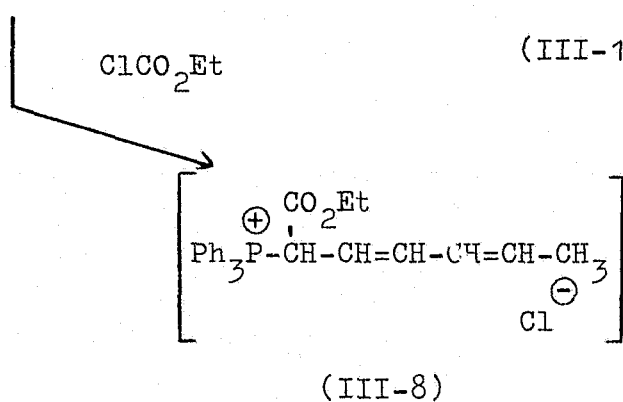
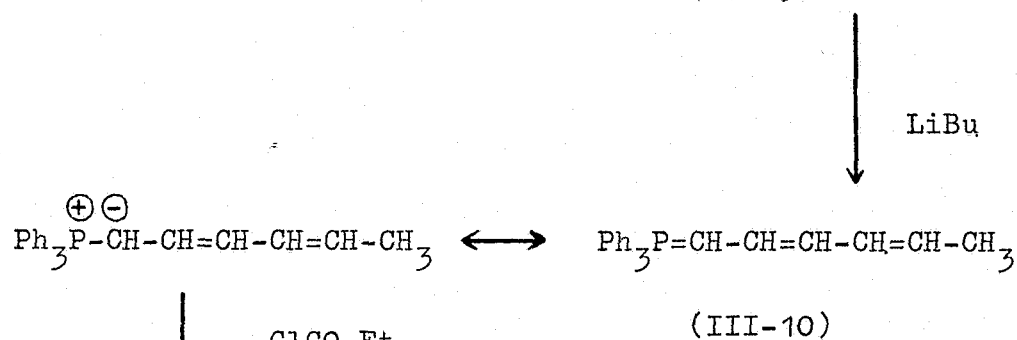
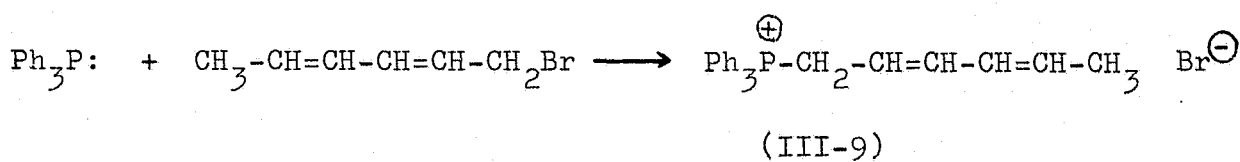
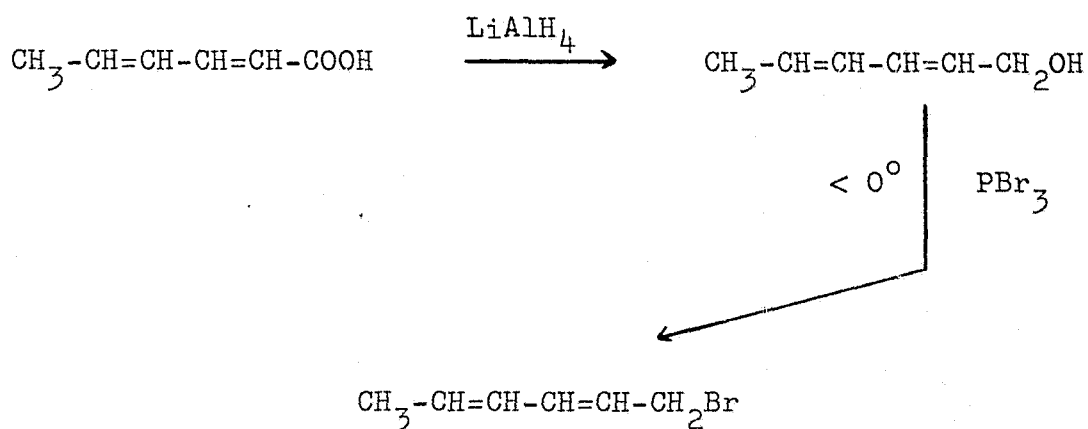


(I-9, n=2)

Indien hierdie kondensasie die asikliese diëster (I-9, n=2) sou lewer, sal dit 'n bewys wees dat die diësters (I-9, n=1-2) as sulks 'n bestaansreg het en dus nie verantwoordelik kan wees vir die vorming van die sikliese diësters (I-14, n=0-2) via intramolekulêre Diels-Alder-sikliserings nie. Alhoewel Michael-addisie van die fosforaan (III-5) aan die aldehydester (III-6) onwaarskynlik is, kan so 'n moontlikheid nie geheel en al buite rekening gelaat word nie. In so 'n geval sal die sikliese diësters (III-7) wat van die ester (I-14, n=1) onderskei sou kon word, egter op 'n soortgelyke wyse soos vir die diësters (I-14) op p.44 uiteengesit is, gevorm word.

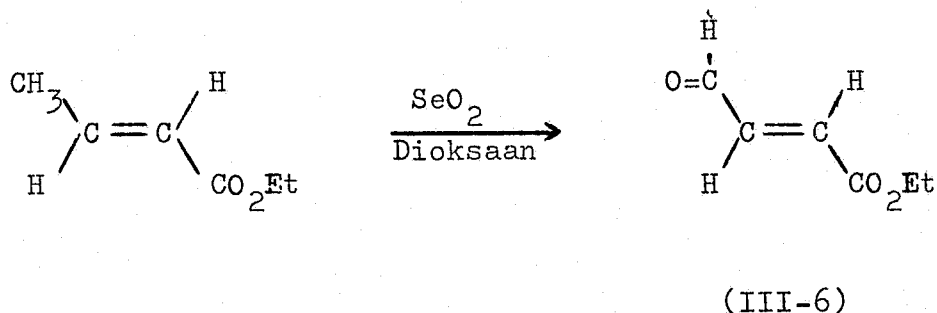


Die kruisekonjugeerde fosforaan (III-5) is suksesvol as volg berei:

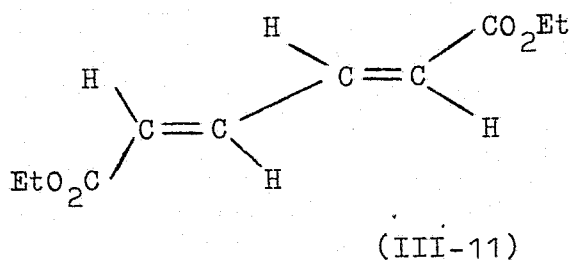


Verskeie navorsers⁶¹⁻⁶⁵ het sukses behaal met die alkilering van fosfoniumyliede om uiteindelik hoër gesubstitueerde fosforane te vorm. Bestmann en medewerkers^{31,64,65} het byvoorbeeld gevind dat die behandeling van twee mol van 'n alkilideenfosforaan met een mol chloromieresuurester direk aanleiding gee tot die vorming van die ooreenstemmende α -karbalkoksifosforaan in hoë opbrengs. In ooreenstemming hiermee is die fosfoniumbromied (III-9) agtereenvolgens met butiellitium en chloromieresuurester behandel om die α -gekarbetoksileerde fosfoniumchloried (III-8) te vorm, wat in die aanwesigheid van oormaat fosforaan (III-10) omyliding⁶⁶ na die α -gesubstitueerde fosforaan (III-5) ondergaan het.

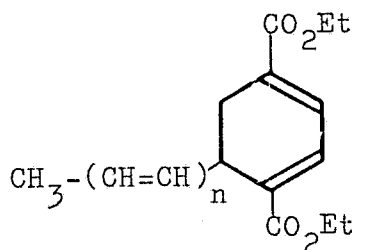
Die aldehydester (III-6) is sonder probleme deur die seleniumdioksiedoksidisasie van etielkrotonaat berei⁶⁷⁻⁶⁹.



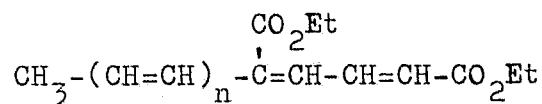
Kondensasie van die aldehydester (III-6) met die fosforaan (III-5) is in benseenmedium by kamertemperatuur uitgevoer. Na 23 uur by kamertemperatuur in 'n stikstofatmosfeer was daar volgens dunlaag- asook gaschromatografie geen aldehyd meer in die reaksiemengsel teenwoordig nie. Kolomchromatografie op silikagel het slegs een suiwer komponent gelewer wat met behulp van KMR- en massaspektrometriese data as die trans-diëster (III-11) geïdentifiseer is. Hierdie diëster (III-11) is ook deur Yanoskaya en Kucherov^{69(a)} in goeie opbrengs geïsoleer uit die reaksie van karbetoksimetileentrienielfosforaan met 'n geskikte etoksikarbonielgesubstitueerde aldehyd.



Geen suiwer kruisgekonjugeerde diëster (I-9, n=2) of sikliese diëster (I-14, n=1) kon egter geïsoleer word nie.

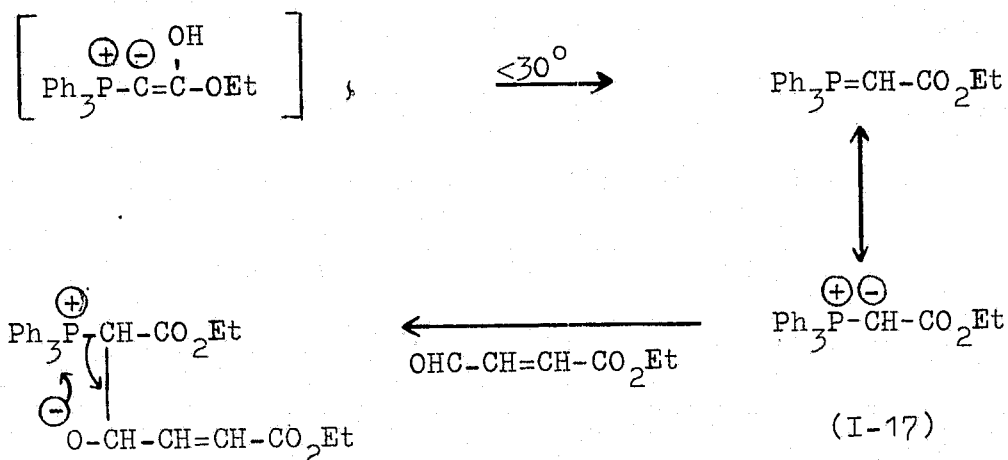
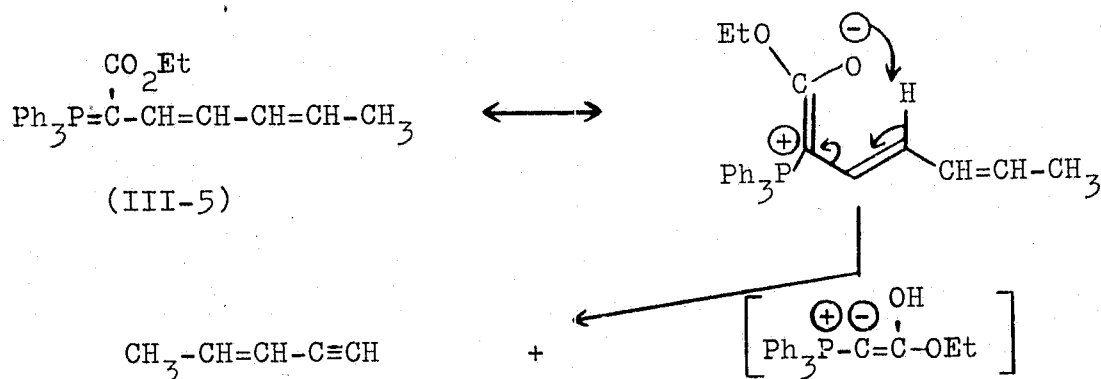


(I-14, n=1)



(I-9, n=2)

Die verrassende vorming van die simmetriese diëster (III-11) dui daarop dat ook die fosforaan (III-5), netsoos die kruisgekonjugeerde fosforaan (I-12), ontbind om karbetoksimetileentrifenieelfosforaan (I-17) en die ooreenstemmende alkyn te vorm (vgl. bespreking op pp. 13, 14 en 15).

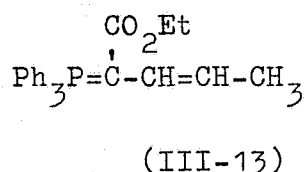
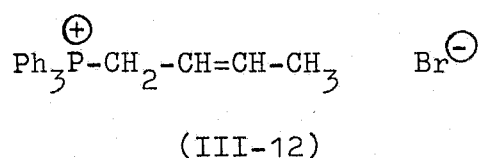


(III-11)

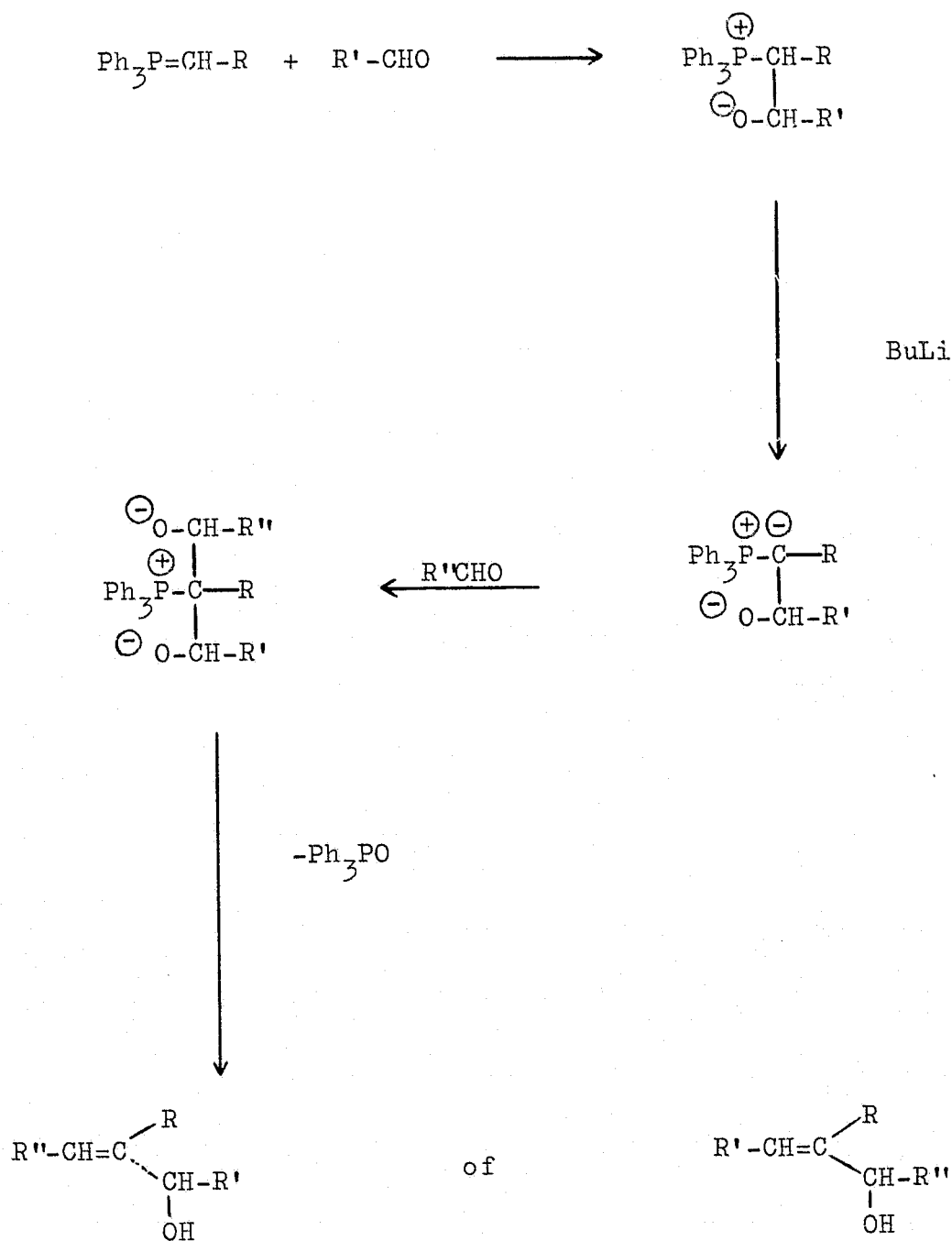
In die literatuur^{69(b)-69(f)} bestaan daar heelwat teenstrydighede veral aangaande die KMR-spektroskopiese eienskappe van hekso-2,4-dieendioësuurdiëtilester (III-11). Indien die eksperimenteel verkreeë smeltpunt- asook λ_{maks} -waardes egter met literatuurwaardes^{69(c), 69(f)-69(h)} vergelyk word, wil dit voorkom dat die altrans-diëster (III-11) wel geïsoleer is. Die KMR-spektrum van (III-11), wat op p.62 bespreek word, is met die waardes wat Elvidge et al.^{69(b)} aangee vergelyk, en selfs hier word enkele verskille in chemiese verskuiwing waargeneem.

Volgens massaspektrometriese metings het daar wel 'n kondensasieprodukt tussen die fosforaan (III-5) en die aldehydester (III-6) gevorm (M^+ 264), maar selfs na herhaalde chromatografering op silikagel kon geen suiwer monster geïsoleer word nie.

Pogings is ook aangewend om krotieltrifenielfosfoniumbromied (III-12) na behandeling met butiellitium en chloromiersuurester na die ooreenstemmende α -etoksikarbonielfosforaan (III-13) om te sit, maar daar het herhaaldelik 'n taai olie gevorm wat nie gekristalliseer kon word nie.



Schlosser en Christmann⁷⁰, asook Corey⁷¹, het gevind dat intermediaire fosfobetaine by lae temperatuur (-80°) gedeprotoneer kan word om β -oksidofosforane te vorm. Hierdie verbindings reageer normaalweg op 'n hoogs-stereospesifieke wyse met 'n verskeidenheid van elektrofiele, soos byvoorbeeld protone, alkielhaliede, karbonielverbindinge en halogene. Wanneer die temperatuur daarna toegelaat word om te styg, verloop die Wittigreaksie normaalweg verder om die ooreenstemmende gesubstitueerde olefiene te vorm, byvoorbeeld:



In die lig van die probleme wat met die sintese van die suiwer kruisgekonjugeerde fosforaan (III-13) ondervind is, asook die gemaklike wyse waarop fosforane van hierdie tipe ontbind, is probeer om die kruisgekonjugeerde diëster (I-9, n=1) via die etoksikarbonilering van 'n intermediêre β -oksidofosforaan op die volgende wyse te sintetiseer:

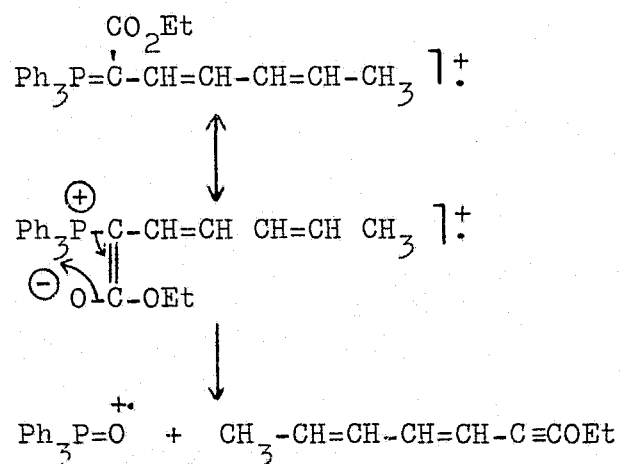
SPEKTROSKOPIESE EIENSKAPPEA. MASSASPEKTRA1-Etoksikarbonielheksa-2,4-diënilideentrifenielfosforaan (III-5)

Williams en medewerkers⁷² het die massaspektra van 'n aantal gestabiliseerde fosforane in redelike detail ondersoek en 'n aantal algemene fragmentasiepatrone voorgestel. By die fosforaan (III-5), soos in die geval van eenvoudige gestabiliseerde fosforane⁷², vorm die molekulêre ioon ook die basispiek.

Die molekulêre ioon (1, m/e 414) fragmenteer deur die eenstapverlies van koolsuurgas en etileen met waterstofoordrag⁷² na die α -koolstofatoom om die fosforaan (4, m/e 342) te vorm, wat dan na die verlies van 'n waterstofatoom as gevolg van brugvorming tussen twee van die fenielgroepe en waterstofoordrag die fosfoniumioon (5, m/e 341) lewer.

In vergelyking met die gedrag van eenvoudige gestabiliseerde fosforane⁷², kan die ontstaan van (2, m/e 413) vanaf die molekulêre ioon verklaar word deur die verlies van 'n waterstofatoom as gevolg van brugvorming tussen twee fenielgroepe en waterstofoordrag. Verlies van 'n waterstofatoom en etileen vind ook as 'n eenstapproses plaas (m^*) om die fosfoniumioon (3, m/e 385) te lewer. Deur verlies van koolsuurgas kan die ioon (3) dan verder fragmenteer om ook die fosfoniumioon (5, m/e 341) te lewer.

Die vorming van die ioon (8, m/e 278) word aan die trifenielfosfienoksied radikaalioon⁷³, waarvan die vorming as volg voorgestel kan word, toegeskryf:

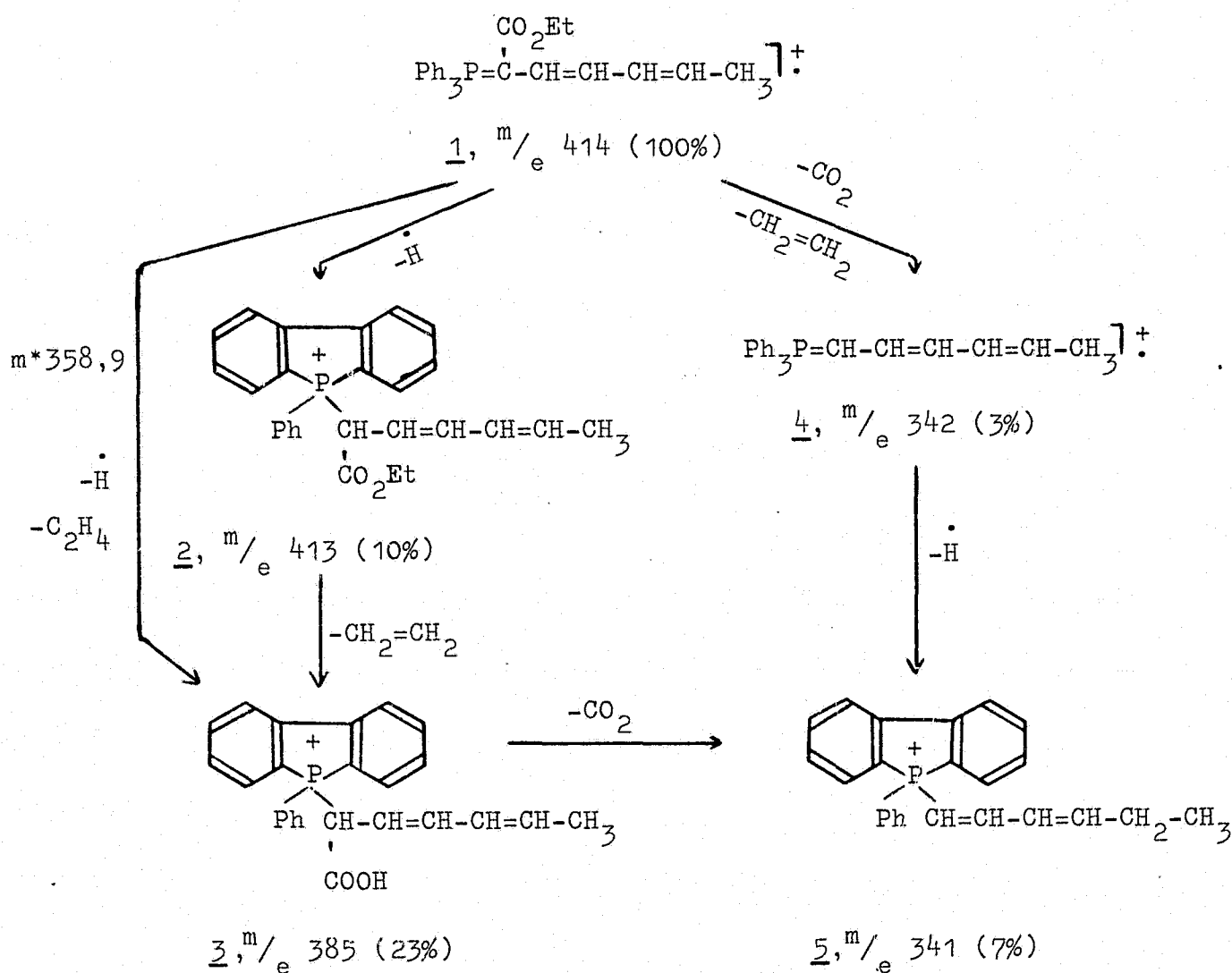


Hierdie fragmentasie is analoog aan die termiese eliminisie wat plaasvind wanneer α -ketofosforane gepiroliseer word om asetileenverbindinge en trifenielfosfienoksied te vorm⁷³. Laasgenoemde radikaalioon (8) verloor dan weer of 'n waterstofatoom of 'n fenielradikaal om die gebrugde ion (9, m/e 277) en die fosfoniumkation (10, m/e 201) respektiewelik te lewer⁷².

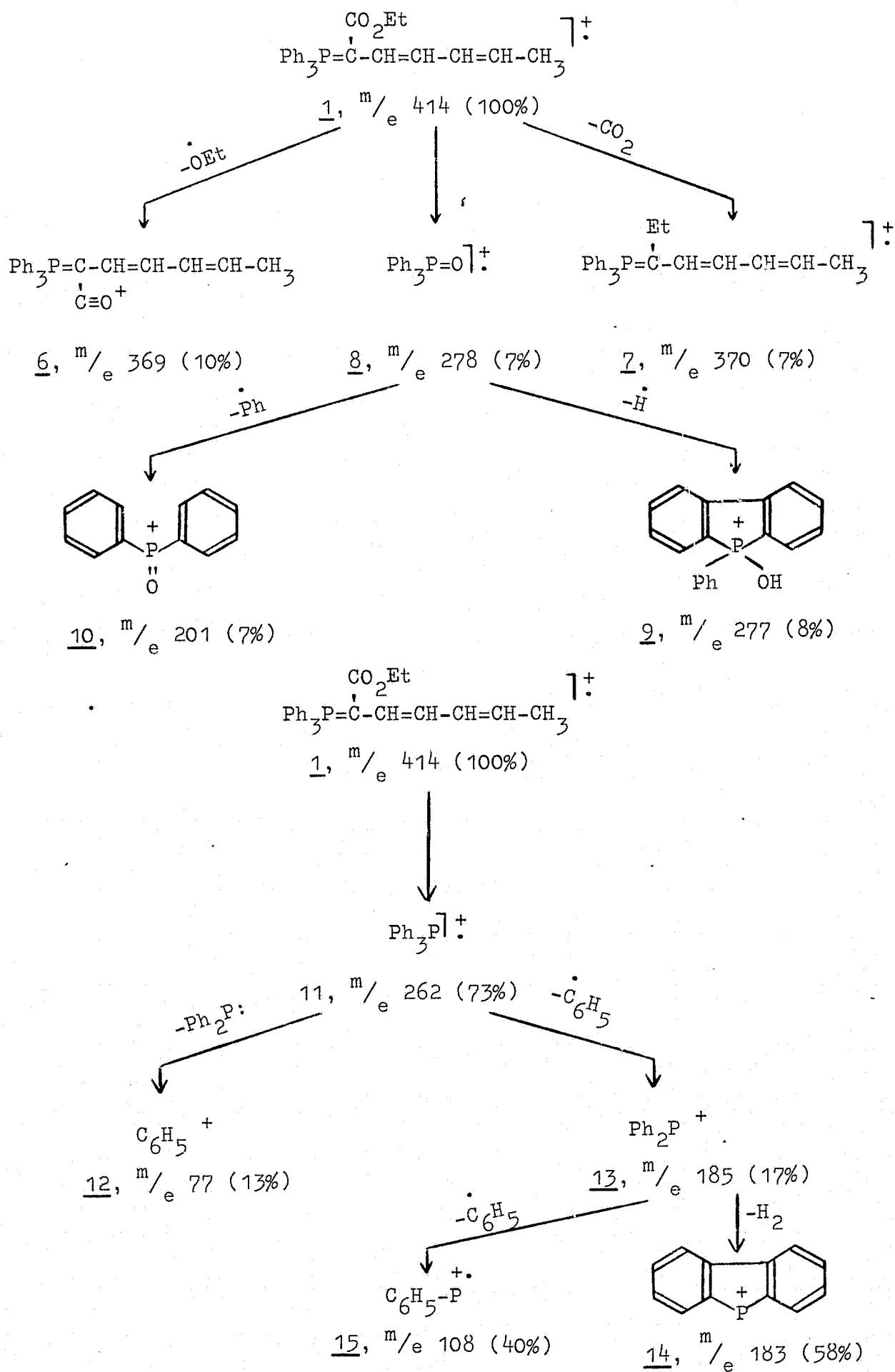
Soos 'n tipiese fosforaan vind splitsing van die P-C-binding ook as 'n baie prominente fragmentasieproses plaas met die vorming van die trifenielfosfienradikaalioon (11, m/e 262). Verdere splitsings van hierdie ion gee aanleiding tot die ontstaan van die ander bekende ion by m/e 185, 183, 108 en 77⁷².

SKEMA III-1 :

Krakingspatroon van die fosforaan (III-5):

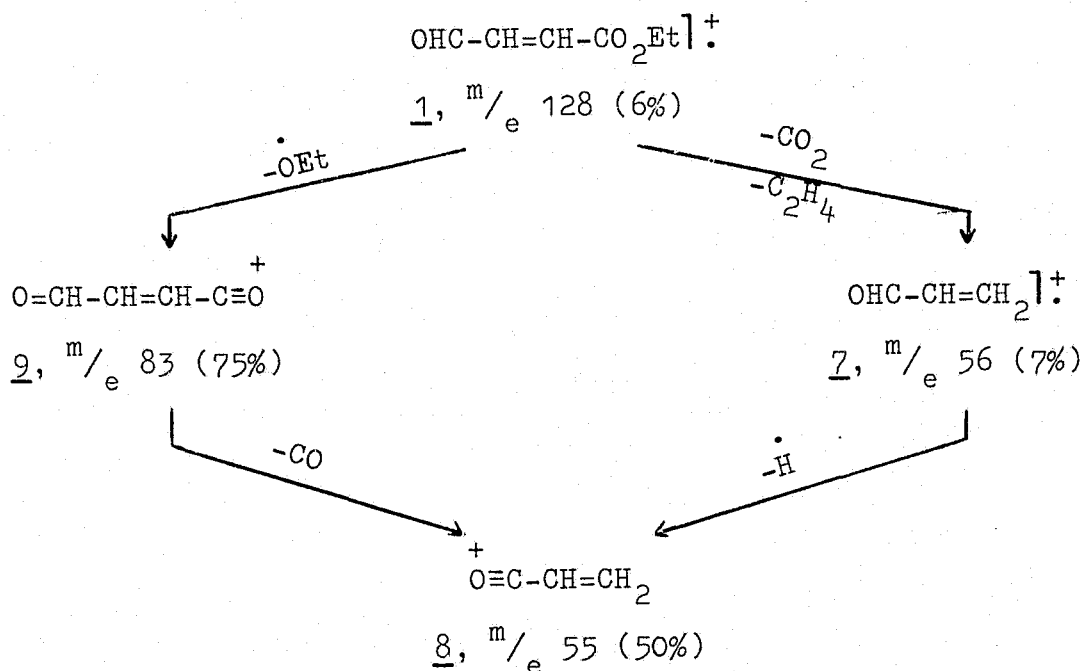


SKEMA III-1: (VERVOLG)

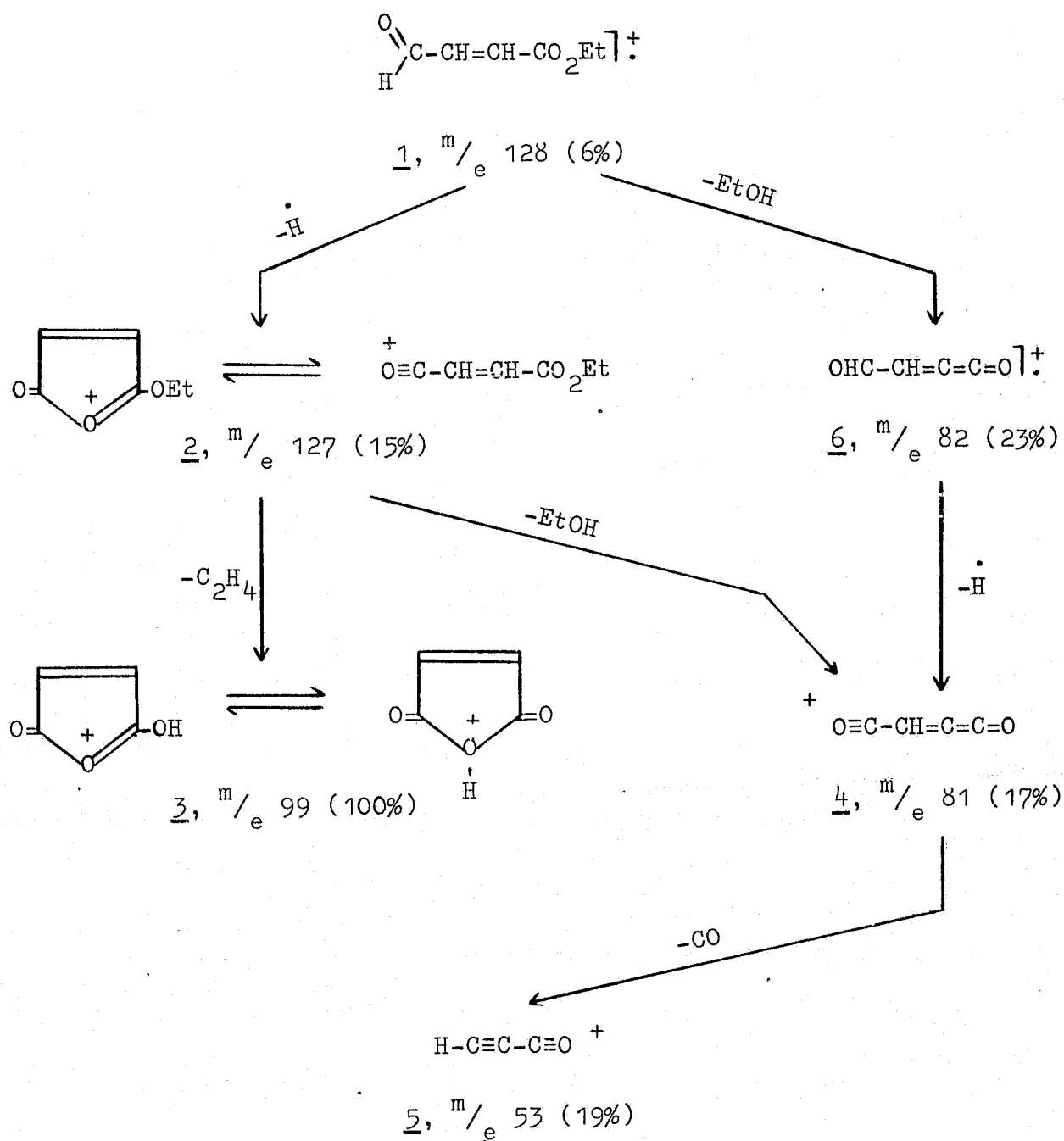


Etiel-trans- β -formielakrilaat (III-6)

Soos 'n tipiese aldehyd vind die verlies van 'n waterstofradikaal deur die molekulêre ioon (1, m/e 128) as 'n prominente proses plaas. Die ioon (2, m/e 127) fragmenteer verder op twee wyses, nl. die verlies van etileen om die basispiek te vorm wat by voorkeur as die geprotoneerde anhidried (3, m/e 99) geformuleer word^{74,75} asook deur die verlies van etanol om die ioon (4, m/e 81), en uiteindelik na 'n verdere verlies van koolstofmonoksied, die ioon (5, m/e 53) te lewer. Laasgenoemde twee ione kan egter ook via die ioon (6, m/e 82) gevorm word soos in skema (III-2) uiteengesit. Twee ander belangrike fragmentasieprosesse lei albei tot die vorming van die baie prominente ioon (8, m/e 55). Die molekulêre ioon (1) verloor agtereenvolgens 'n etoksikarbonielradikaal en koolstofmonoksied, of ondergaan eenstapverlies van koolsuurgas en etileen gevolg deur die verlies van 'n waterstofradikaal, om in albei die gevalle die stabiele ioon (8) te lewer.

SKEMA III-2 :Krakingspatroon van die aldehydester (III-6):

SKEMA III-2: (VERVOLG)

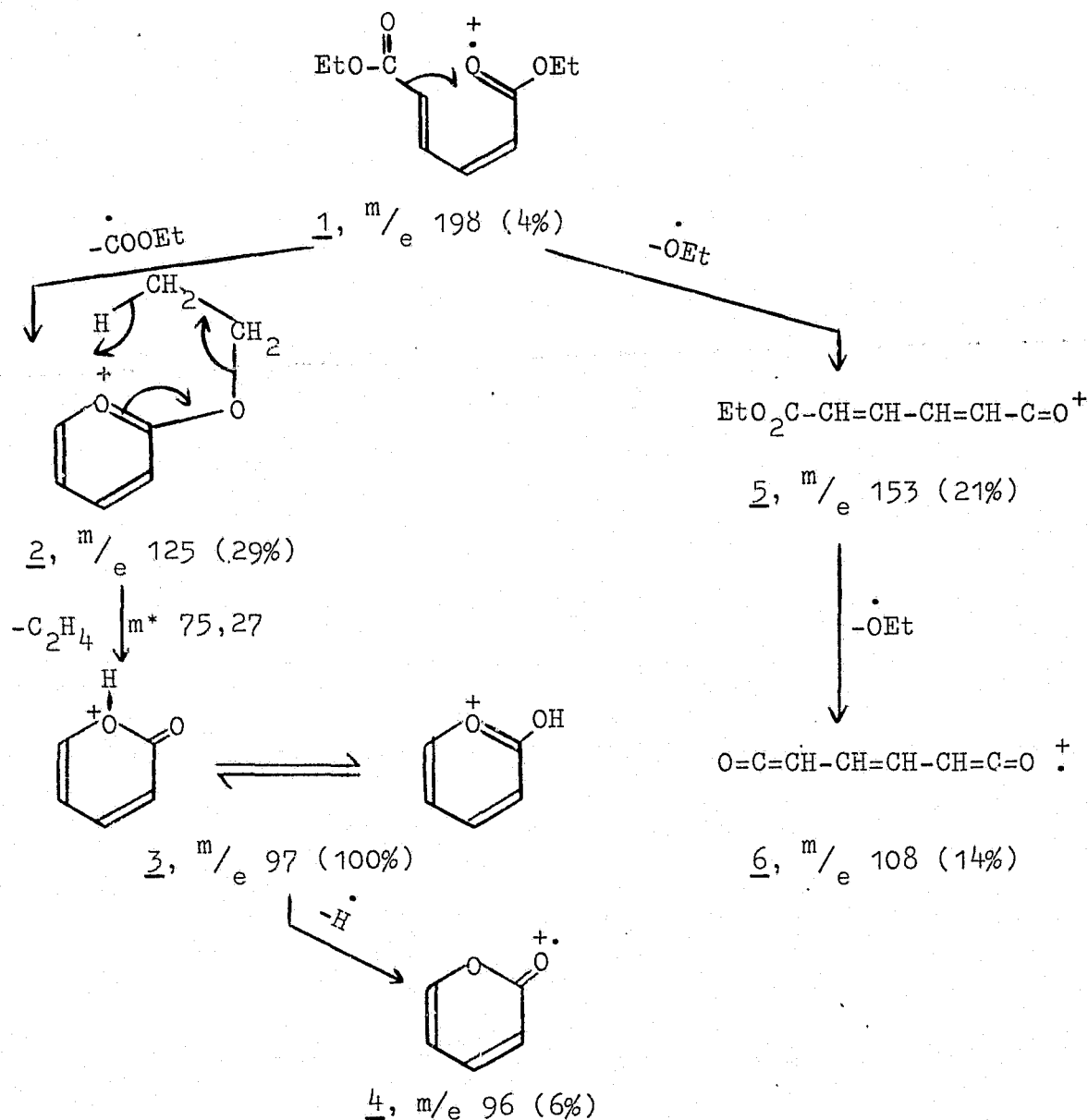


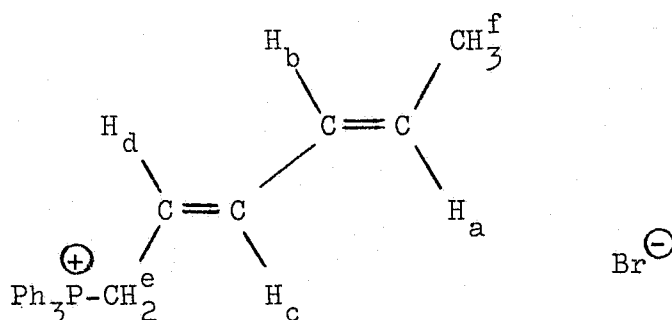
Heksa-2,4-dieendioësuurdiëtielester (III-11)

Die diëster (III-11) fragmenteer hoofsaaklik op twee wyses nl. die een- of tweestapverlies van 'n etoksikarbonielradikaal gevolg deur die eliminasië van etileen om die basispiek as die sikliese oksonium-ioon (3, m/e 97) te vorm, asook deur die agtereenvolgende verliese van twee etoksiradikale om die belangrike ione (5, m/e 153) en (6, m/e 108) te lewer. Ten einde die besondere geredelike verlies van 'n etoksikarbonielradikaal deur die molekulêre ioon (1, m/e 198) te verklaar, word die ione (2, m/e 125) en (3) as die ooreenstemmende aromatiese oksoniumione geformuleer.

SKEMA III-3 :

Krakingspatroon van die diëster (III-11)



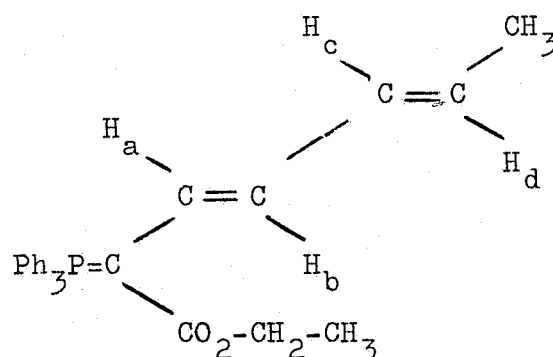
B. KERNMAGNETIESRESONANSIESPEKTRATABEL III-1Heksa-2,4-diën-1-ieltrifenielfosfoniumbromied (III-9)in CDCl₃

Protone	Chemiese verskuiwing, τ	Multiplisiteit
$=\text{CH}-\text{CH}_3$	8,35	Doeblet van doebllette, J_{af} 5,5Hz, J_{bf} 3Hz, 3H
$-\text{P}-\text{CH}_2^e-\text{CH}_d=$	5,33	Doeblet van doebllette, J_{PH^e} 15Hz, J_{ed} 7,5Hz, 2H
$\text{H}_a, \text{H}_b, \text{H}_c$ en H_d	$\sim 5,00-3,35$	Multiplet, 4H
Fenielprotone	2,42-1,95	Multiplet, 18H

In tabel (III-1) word die KMR-data vir die fosfoniumsout (III-9) uiteengesit. Die „olefiniese“ metielprotone word as 'n doeblet van doebllette waargeneem as gevolg van koppeling met H_a (J_{af} 5,5Hz), sowel as H_b (J_{bf} 3Hz). Die metileenprotone ($-\text{CH}_2^e-$) word ook deur 'n doeblet

van doebllette gekarakteriseer wat te wyte is aan koppeling met fosfor ($J_{PH} = 15\text{Hz}$) en koppeling met H_d ($J_{ed} = 7,5\text{Hz}$). Die olefiniese protone, H_a , H_b , H_c en H_d word as 'n komplekse multiplet waargeneem wat nie sondermeer geïnterpreteer kan word nie.

TABEL III-2

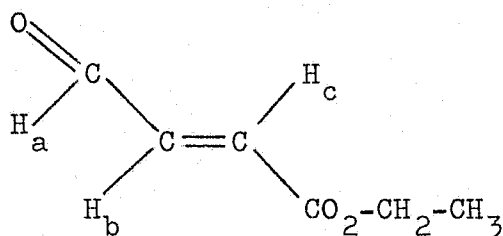
1-Etoksikarbonielheksa-2,4-diënilideentrifenielfosforaan (III-5)in CDCl_3 

Protone	Chemiese verskuiwing, τ	Multiplisiteit
$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	9,30	Triplet, $J = 7\text{Hz}$, 3H
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}$	8,43	Doeblet, $J = 5,5\text{Hz}$, 3H
$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	6,16	Kwartet, $J = 7\text{Hz}$, 2H
H_d	4,55	Twee kwartette, $J_{dc} = 15\text{Hz}$, $J = 5,5\text{Hz}$, 1H
H_a	4,03	Doeblet van doebllette, $J_{ab} = 15\text{Hz}$, $J_{PH} = 15\text{Hz}$, 1H.
H_c	3,56	Twee bree doebllette, $J_{dc} = 15\text{Hz}$, $J_{bc} = 10\text{Hz}$, 1H
H_b	3,29	Doeblet van doebllette, $J_{ab} = 15\text{Hz}$, $J_{bc} = 10\text{Hz}$, 1H
Fenielprotone	2,75-2,15	Multiplet, 15H.

Die KMR-spektrum van die kruisgekonjugeerde fosforaan (III-5) word in tabel (III-2) uiteengesit. Afgesien van die gewone triplet en kwartet wat karakteristiek aan etielesters is, word 'n drieproton-doeblet by $\tau 8,43$ gevind wat aan die „olefiniese“ metielprotonetoegeskryf word. Spinontkoppeling van die „olefiniese“ metielprotone by 94,1 Hz ($\tau 8,43$) het die olefiniese multiplet baie vereenvoudig. Die trans-konfigurasie van die twee olefiniese bindings word deur die koppelingskonstantes, J_{ab} en J_{cd} (15Hz in beide gevalle) bewys. H_a is verder deur langafstand-koppeling met fosfor gekoppel (J_{PH_a} 15Hz) en word dus as 'n doeblet van doeblette waargeneem. Van die vier olefiniese protone resoneer H_b by laagste veld en word dit as 'n doeblet van doeblette waargeneem.

TABEL III-3

Etiel-trans- β -formielakrilaat (III-6) in $CDCl_3$

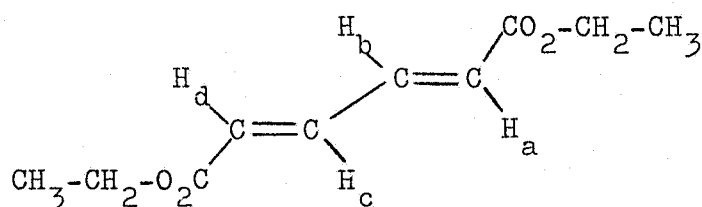


Protone	Chemiese verskuiwing, τ	Multiplisiteit
$CO_2-CH_2-CH_3$	8,66	Triplet, J 7Hz, 3H
$CO_2-\underline{CH}_2-CH_3$	5,69	Kwartet, J 7Hz, 2H
H_b, H_c	3,45-2,79	Multiplet, J_{bc} 16Hz, J_{ac} 1,7Hz, J_{ab} 5,8Hz, 2H
H_a	0,26	Doeblet van doeblette, J_{ab} 5,8Hz, J_{ac} 1,7Hz, 1H

Die protone H_a , H_b en H_c vorm 'n tipiese ABX-sisteen en is almal onderling met mekaar gekoppel. Die trans-oriëntasie van die protone H_b en H_c word deur die koppelingskonstante (J_{bc} 16Hz) bewys. Die aldehydproton (H_a) is met beide H_b en H_c gekoppel en word gevolglik as 'n doeblot van doeblotte waargeneem.

TABEL III-4

Heksa-2,4-dieendioësuurdiëtilester (III-11) in $CDCl_3$



Protone	Chemiese verskuiwing, τ	Multiplisiteit
$-CO_2-CH_2-\underline{CH}_3$	8,70	Triplet, J 7Hz, 6H
$-CO_2-\underline{CH}_2-CH_3$	5,76	Kwartet, J 7Hz, 4H
H_a, H_d	4,1-3,53	Multiplet, 2H
H_b, H_c	2,96-2,39	Multiplet, 2H

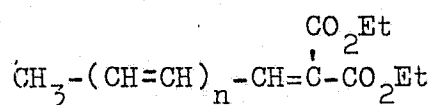
Die KMR-spektrum van die gekonjugeerde diëster (III-11) word volledig in tabel (III-4) uiteengesit. Die estermetiel- en estermetileenprotone word onderskeidelik deur 'n sesprotontriplet (τ 8,70) en 'n vierprotonkwartet (τ 5,76) gekarakteriseer en demonstreer die simmetriese bou van die molekule. Die olefiniese protone H_a , H_b , H_c en H_d vorm 'n tipiese AA'XX' patroon^{69(b),76}, met H_b en H_c die laeveld protone as gevolg van die afskermende effek van die onderskeie etoksikarbonielgroepe.

ULTRAVIOLETABSORPSIE-EIENSKAPPE VAN KRUISGEKONJUGEEERDE DIËSTERS

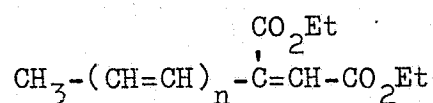
Op hierdie stadium word dit as wenslik beskou om 'n samevatting te gee van die ultravioletabsorpsie-eienskappe van die kruisgekonjugeerde diësters wat in die huidige ondersoek, sowel as die ondersoeke van Labuschagne¹¹ en Pienaar¹², gesintetiseer is.

Soos reeds in die inleidende hoofstuk bespreek is, is dit duidelik dat indien 'n substituent (byvoorbeeld 'n etoksikarbonielgroep) tot 'n bestaande gekonjugeerde verbinding gevoeg word om 'n kruisgekonjugeerde sisteem te vorm, word die elektrondelokaliseringmoontlikhede in die resulterende kruisgekonjugeerde sisteem verhoog as gevolg van die effektiwe „verlenging“ van die gekonjugeerde sisteem. Die ultravioletabsorpsiemaksima van die kruisgekonjugeerde sisteme behoort dus by langer golflengte waargeneem te word as dié van die analoë gekonjugeerde sisteme, indien daar geen steriese effekte²⁷ op die spel is wat hier die kruiskonjugasie-effek kan onderdruk nie.

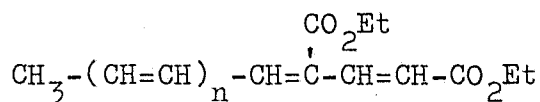
Deur die ultravioletabsorpsie-eienskappe van die volgende drie reekse van diësters met dié van die ooreenstemmende gekonjugeerde mono-esters (I-18) te vergelyk, kan 'n aanduiding verkry word van die kruiskonjugasie-effek wat die etoksikarbonielgroep onder verskillende omstandighede uitoefen (vgl. tabel IV-1):



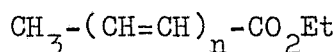
(I-6, n=1-3)



(I-7, n=1-3)



(I-8, n=0)



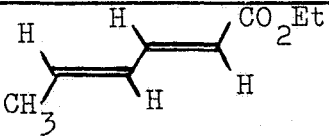
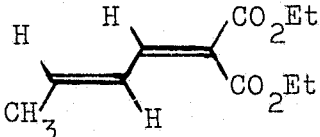
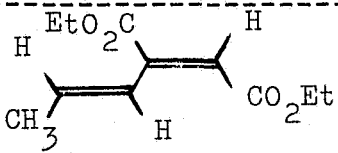
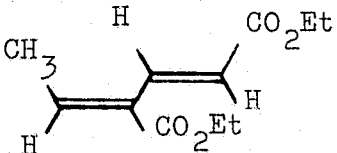
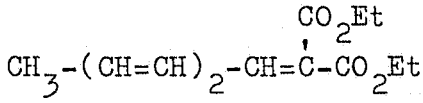
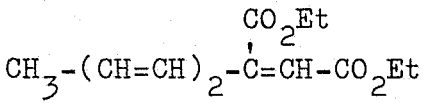
(I-18, n=2-5)

Op die oog af is dit duidelik dat die kruiskonjugasie-effek van die etoksikarbonielgroep 'n duidelike, tog wisselende bathochrome verskuiwing (Δ) van die golflengte van maksimumabsorpsie in die meeste gevalle veroorsaak. Oor die algemeen is die ϵ_{maks} -waardes vir die kruisgekonjugeerde diësters ook heelwat laer as dié vir die ooreenstemmende gekonjugeerde mono-esters. Dit is egter duidelik in 'n bepaalde reeks (byvoorbeeld I-6, n=1 tot 3) dat namate die aantal olefiniese bindings toeneem, neem die ϵ_{maks} -waardes ook toe.

Indien die ultravioletabsorpsiedata van die kruisgekonjugeerde diësters (I-6, n=1-3) onderling en ook met dié van die ooreenstemmende gekonjugeerde mono-esters (I-18, n=2-4) vergelyk word, is dit duidelik dat die kruiskonjugasie-effek van die etoksikarbonielgroep, Δ , stelselmatig van 9 tot 16,5 nm toeneem namate die aantal gekonjugeerde olefiniese bindings van twee tot vier vermeerder, terwyl die ϵ_{maks} -waardes vir die kruisgekonjugeerde sisteme slegs ietwat laer as dié van die ooreenstemmende gekonjugeerde sisteme (I-18, n=2-4) is. By die kruisgekonjugeerde diësters (I-7, n=1-3) veroorsaak die etoksikarbonielgroep ook 'n duidelike bathochrome verskuiwing (Δ 11,5-16,5) van die absorpsiemaksimum. Hier is dit egter opvallend dat die ekstinksiëkoëffisiënte (ϵ_{maks}) van hierdie reeks diësters ongeveer die helfte van dié van die ooreenstemmende mono-esters (I-18, n=2-4) is. 'n Duidelike verskil waarop daar hier gelet kan word, is dat die twee etoksikarbonielgroepe in konjugasie met mekaar is, terwyl hulle in die geval van die (I-6)-diësters albei met die res van die molekuul gekonjugeerd is, maar nie met mekaar nie.

T A B E L IV-1

ULTRAVIOLETABSORPSIE-DATA VAN KRUISGEKONJUGEEERDE POLIEEN

Strukturformule	Nommer	λ_{maks} in 96% etanol (nm)
	I-18, n=2	259 ^{77,78}
	I-6, n=1	268 ¹¹
	I-7, n=1	270,5 ¹¹
	I-8, n=0	256 ¹²
$\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_3-\text{CO}_2\text{Et}$	I-18, n=3	301 ¹²
	I-6, n=2	314,5 ¹¹
	I-7, n=2	317,5; 226,5 ¹¹

$\Delta^* = \lambda_{\text{maks}}$ van kruisgekonjugeerde diëster - λ_{maks} van mono-ester met dieselde bindings.

T A B E L IV-1

VIOLETABSORPSIE-DATA VAN KRUISGEKONJUGEEERDE POLIEENESTERS

Nommer	λ_{maks} in 96% etanol (nm)	Δ^* (nm)	$10^{-3} \epsilon_{\text{maks.}}$
I-18, n=2	259 ^{77,78}	-	25,1 ^{77,78}
I-6, n=1	268 ¹¹	9	22,3 ¹¹
I-7, n=1	270,5 ¹¹	11,5	12,89 ¹¹
I-8, n=0	256 ¹²	-3	11,23
I-18, n=3	301 ¹²	-	40
I-6, n=2	314,5 ¹¹	13,5	37,48 ¹¹
I-7, n=2	317,5; 226,5 ¹¹	16,5	18,98 ¹¹

geerde diëster $-\lambda_{\text{maks}}$ van mono-ester met diesel fde aantal gekonjugeerde dubbel-

TABEL IV-1 (VERVOLG)

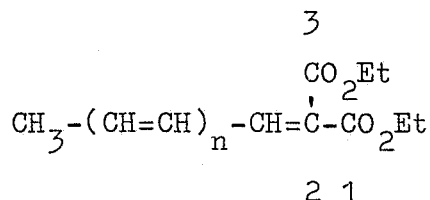
Strukturformule	Nommer	λ_{maks} in 96% etanol (nm)
$\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_4-\text{CO}_2\text{Et}$	I-18, n=4	337 ¹²
$\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_3-\text{CH}=\overset{\text{CO}_2\text{Et}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CO}_2\text{Et}$	I-6 , n=3	353,5 ¹¹
$\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_3-\overset{\text{CO}_2\text{Et}}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Et}$	I-7 , n=3	349,5; 267 ¹¹
$\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_5-\text{CO}_2\text{Et}$	I-18, n=5	362,5 ¹¹
$\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_3-\text{CH}=\overset{\text{CO}_2\text{Et}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Et}$	I-8 , n=3	(384,5; 263; 219,5) ¹²

$\Delta^* = \lambda_{\text{maks}}$ van kruisgeconjugeerde diëster - λ_{maks} van mono-ester met dieselfde bindings.

	Nommer	λ_{maks} in 96% etanol (nm)	Δ^* (nm)	$10^{-3} \epsilon_{\text{maks.}}$
	I-18, n=4	337 ¹²	-	52,7 ¹²
	I-6, n=3	353,5 ¹¹	16,5	48,9 ¹¹
	I-7, n=3	349,5; 267 ¹¹	12,5	24,43 ¹¹
	I-18, n=5	362,5 ¹¹	-	62,53 ¹¹
O ₂ Et	I-8, n=3	(384,5; 263; 219,5) ¹²	(22,5)	-

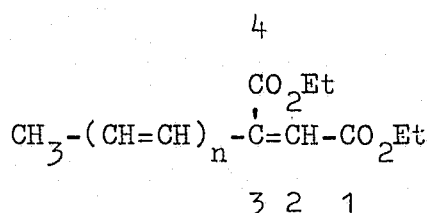
geerde diëster $-\lambda_{\text{maks}}$ van mono-ester met dieselde aantal gekonjugeerde dubbel-

In die geval van die kruisgekonjugeerde diësters (I-6, $n=1-3$) sal die dubbelbindingsordes van die C_1-C_2 en C_2-C_3 bindings nagenoeg dieselfde wees, d.w.s. $p_{1,2} = p_{2,3}$.¹⁴ Verder behoort hierdie bindingsordes toe te neem met toenemende lengte van die polieenketting, wat in volle ooreenstemming is met die waarge-



(I-6, $n=1-3$)

nome toename in die waarde van Δ (9 tot 16,5 nm). Aan die anderkant behoort die dubbelbindingsorde van die C_3-C_4 binding in die geval van die diësters (I-7, $n=1-3$) langsamerhand af te neem namate die lengte van die polieenketting toeneem, d.w.s. $p_{3,4}$ neem stadig



(I-7, $n=1-3$)

af terwyl $p_{3,5}$ stadig toeneem namate n groter word¹⁴. Teen die agtergrond van die voorafgaande bespreking is dit duidelik waarom Δ reeds in die geval van die diësters (I-7, $n=3$) 'n dalende neiging begin toon.

Wat die diësters (I-8) betref, kon daar tot nog toe net in geslaag word om die eerste lid van die reeks, nl. (I-8, $n=0$) in suiwer vorm te berei. Die etoksikarbonielgroep is in hierdie geval verantwoordelik vir 'n onverwagse hipsochrome verskuiwing van die golflengte van maksimum absorpsie ($\Delta -3$ nm). Akkurate atoommodelle het getoon dat steriese interaksie hier nie 'n veel groter rol kan speel as by die ooreenstemmende diëster (I-7, $n=1$) nie. Gevolglik moet hierdie hipsochrome verskuiwing grotendeels aan die kruiskon-

jugasie-effek van die etoksikarbonielgroep toegeskryf word. Pienaar¹² het die diëster (I-8, $n=3$) wel berei maar kon die verbinding nie behoorlik karakteriseer nie, dus moet die ultravioletabsorpsiedata wat in tabel (IV-1) aangegee word, op hierdie stadium as voorlopig beskou word.

*** *** ***

H O O F S T U K V.

EKSPERIMENTEEL

Alle eksperimente is, sover as moontlik, in 'n stikstofatmosfeer uitgevoer. Vir hierdie doel is kommersiële stikstof van spore suurstof en waterstof gesuiwer deur die gas agtereenvolgens oor verhitte kopervysels en dan deur 'n buis bevattende 'n molekulêre sif (5 \AA , Merck) te lei.

Die silikagel (korrelgrootte 0,05 - 0,20 mm, Merck) wat gebruik is vir kolomchromatografie, is in alle gevalle voor gebruik geaktiveer deur dit vir 12 uur by 150° te verhit.

Ultravioletabsorpsiespektra is in 96% etanol op Unicam spektrofotometers (modelle SP 800 en SP 1800) opgeneem. Kernmagnetiese-resonansiespektra is op 'n Varian HA-60IL spektrometer opgeneem, terwyl alle massaspektra op 'n A.E.I. MS 902 massaspektrometer verkry is.

Gaschromatografiese analyses is met behulp van 'n PYE 105 (model 15) gaschromatograaf uitgevoer. Smeltpunte is nie gekorrigeer nie en is met behulp van 'n Gallenkamp smeltpuntapparaat bepaal. Verbrandingsanalises is deur Dr. F. Fascher, Mikroanalytisches Laboratorium, Bonn, uitgevoer.

Oplosmiddels is as volg gesuiwer en gedroog:

Alkohol (96%) is voor gebruik vanaf sinkpoeier gedistilleer.

Benseen en Petroleumeter (kookpuntgebied $40-60^{\circ}$) is gedistilleer en tot net voor gebruik op natriumdraad bewaar.

Eter is oor natrium gedroog, gedistilleer en tot net voor gebruik op natriumdraad bewaar.

Tetrahidrofuraan is net voor gebruik vanaf litiumaluminiumhidried gedistilleer.

1. 1,3-Diëtoksikarbonielallilideentrifenielfosforaan
(I-12)¹²

By 'n yskoue oplossing van trifenielfosfien (16,8 g; 0,064 mol) in droë benseen (150 ml) is 'n mengsel van broom (10,3 g; 0,064 mol) in droë benseen (40 ml) stadig bygedrup terwyl deeglik geroer is. Nadat hierdie mengsel vir 15 minute by kamertemperatuur geroer is, is 'n oplossing van triëtielamien (16,4 g; 0,1628 mol) in droë benseen (50 ml) drupsgewyse bygevoeg. Nadat die reaksiemengsel weer kamertemperatuur bereik het, is diëtielglutakonaat (12,0 g; 0,065 mol) in droë benseen (30 ml) bygedrup. Die mengsel is voorts vir 3 uur by kamertemperatuur geroer en daarna vir 10 minute tot 80° verwarm, waarna die reaksiemengsel in ys afgekoel en die gevormde kristalle van triëtielammoniumbromied afgefiltreer is. Die oplosmiddel is onder verlaagde druk by lae temperatuur (30°) afgedamp en die vaste residu is vanuit benseen omgekristalliseer om die verlangde fosforaan (I-12) (17,0 g; 71%) te lewer; smp. (benseen) 148°; m/e 446 (M^+). (Gevind: C 73,06; H 5,87. $C_{27}H_{27}O_4P$ vereis C 72,64; H 6,05%).

2. Kondensasie van 1,3-Diëtoksikarbonielallilideentrifeniel-
fosforaan (I-12) met Asetaldehyd¹²

By 'n oplossing van 1,3-diëtoksikarbonielallilideentrifenielfosforaan (I-12) (8,0 g; $1,79 \times 10^{-2}$ mol) en bensoësuur (2,3 g; $1,89 \times 10^{-2}$ mol) in benseen (120 ml) is asetaldehyd (2,4 g; $5,4 \times 10^{-2}$ mol) gevoeg, en die mengsel vir 12 uur in 'n druk-

fles by 60° verwarm. Na afkoeling is die benseenoplossing agtereenvolgens met soutsuur (3N, 3x50 ml) gewas om alle oorblywende fosforaan te verwyder, gevolg deur versadigde natriumbikarbonaat (3x50 ml) totdat die organiese laag suurvry was. Die benseenoplossing is finaal met gedistilleerde water (3x50 ml) uitgeskud, oor watervrye natriumsulfaat gedroog en die oplosmiddel onder verlaagde druk oor 'n kolom afgedistilleer. By afkoeling van die residu het trifenielfosfienoksied (3,8 g) uitgekristalliseer, wat afgefiltreer en herhaaldelik op die filter met eter-petroleumeter (1:3) gewas is. Die residu verkry na indamping van die gekombineerde filtrate is op silikagel gechromatografeer.

Indamping van die eerste gedeelte van die eter-petroleumeter (15:85)-eluaat het 1,3-diëtoksikarboniel-6-metielsikloheksa-1,3-dien (I-16) (87 mg) gelewer; kpt. (lugbad) $85^{\circ}/0,1$ mm; $\lambda_{\text{maks.}}$ 207; 295 nm (10^{-3} ϵ_{207} 12,62; 10^{-3} ϵ_{295} 5,012); m/e 238,1202 (M^{+} , $C_{13}H_{18}O_4$ vereis 238,1205). (Gevind: C 65,51; H 7,58. $C_{13}H_{18}O_4$ vereis C 65,54; H 7,56%). Na indamping van die tweede deel van die eter-petroleumeter (15:85)-eluaat is 'n mengsel van etiel-4-etoksikarbonielheksa-2,4-diënoaat (I-8, n=0) en die aromatiese triëster, 1,3,5-triëtoksikarboniel-2-metielbenseen (II-1) verkry, wat deur middel van herchromatografering op silikagel gevolg deur distillasie geskei is om 'n monster van die diëster (I-8, n=0) (321 mg) te lewer; kpt. (lugbad) $80^{\circ}/0,1$ mm; $\lambda_{\text{maks.}}$ 256 (10^{-3} ϵ_{256} 11,23); m/e 212,1049 (M^{+} , $C_{11}H_{16}O_4$ vereis 212,1049). (Gevind: C 62,18; H 7,58%. $C_{11}H_{16}O_4$ vereis C 62,27; H 7,55%), sowel as die aromatiese triëster (II-1)

(35 mg); kpt. (lugbad) $135^{\circ}/0,1$ mm; $\lambda_{\text{maks.}}$ 216 nm (10^{-3} 830,36); m/e 308 (M^{+}). (Gevind: C 62,22; H 7,34%. $C_{16}H_{20}O_6$ vereis C 62,32; H 6,54%).

'n Vierde produk (96 mg) is met eter-petroleumeter (1:3) geelueer; kpt. (lugbad) $80^{\circ}/0,2$ mm; $\lambda_{\text{maks.}}$ 210 nm; m/e 188 (M^{+}); KMR-spektrum bestaan uit die volgende band: triplet (τ 8,86)(a); triplet (τ 8,75)(b); singulet (τ 7,50)(c); singulet (τ 7,40)(d); kwartet (τ 6,44)(e); kwartet (τ 5,84)(f); triplet (τ 5,83)(g). (Relatiewe intensiteite (a) + (b) : c : d : e : f + g :: $\pm 15 : 3 : 3 : 4 : \pm 10$). (Gevind: C 58,18; H 8,53%).

3. Kondensasie van 1,3-Diëtoksikarbonielallilideentrifeniel-fosforaan (I-12) met Krotonaldehyd¹²

By 'n oplossing van 1,3-diëtoksikarbonielallilideentrifeniefosforaan (I-12) (7,5 g; $1,68 \times 10^{-2}$ mol) en bensoësuur (2,04 g; $1,67 \times 10^{-2}$ mol) in droë benseen (150 ml) is krotonaldehyd (1,23 g; $2,05 \times 10^{-2}$ mol) gevoeg, en die mengsel vir 48 uur onder terugvloei verhit. Na afkoeling is die reaksiemengsel agtereenvolgens met soutsuur (3N, 2x50 ml), versadigde natriumbikarbonaat (2x50 ml) en gedistilleerde water uitgeskud, en daarna oor watervrye natriumsulfaat gedroog. Die oplosmiddel is oor 'n kolom afgedamp en na afkoeling van die residu het tri-fenielfosfienoksied uitgekristalliseer wat afgefiltreer en herhaaldelik op die filter met eter-petroleumeter (1:4) gewas is.

Die gekombineerde filtrate is ingedamp en die residu op silikagel gechromatografeer. Herhaalde versigtige chromatografiering op silikagel het tot die isolering van die volgende produkte gelei:

- a) Eter-petroleumeter (1:9)-eluaat (eerste fraksie) : 1,3-diëtoksikarboniel-4-metielbenseen (II-9) (242 mg); kpt. (lugbad) $85^{\circ}/10^{-5}$ mm; $\lambda_{\text{maks.}}$ 214; 234 nm (10^{-3} ϵ_{214} 18,31; 10^{-3} ϵ_{234} 9,94); m/e 236 (M^{+}). (Gevind: C 66,07; H 6,90. $C_{13}H_{16}O_4$ vereis C 66,1; H 6,78%).
- b) Eter-petroleumeter (1:9)-eluaat (tweede fraksie) : 1,3-diëtoksikarboniel-6-metielsikloheksa-1,3-dieen (I-16) (655 mg); kpt. (lugbad) $85^{\circ}/0,1$ mm; $\lambda_{\text{maks.}}$ 207; 295 nm (10^{-3} ϵ_{207} 12,62; 10^{-3} ϵ_{295} 5,012); m/e 238,1202 (M^{+} , $C_{13}H_{18}O_4$ vereis 238,1205). (Gevind: C 65,51; H 7,58. $C_{13}H_{18}O_4$ vereis C 65,54; H 7,56%).

4. Triëtiel-4-fosfonokrotonaat (II-13)⁴⁶

Vars gedistilleerde etiel- γ -bromokrotonaat (40,0 g; 0,2072 mol) is drupsgewyse by tiëtielfosfiet (38,7 g; 0,2331 mol) gevoeg terwyl geroer en die temperatuur geleidelik na 120° verhoog is. Die reaksiemengsel is vir 'n verdere 3 uur in 'n Claisenfles by 120° geroer terwyl etielbromied afgedistilleer is. Distillasie oor 'n Vigreux-kolom lewer die fosfonaat (II-13) (34,2 g; 66,0%); kpt. $122-123^{\circ}/0,3$ mm (litt.,⁴⁶ $121-123^{\circ}/0,4$ mm).

5. Triëtiel-1-etoksikarboniel-4-fosfonokrotonaat (II-14)

By 'n koue (0°) suspensie van natriumhidried (verkry deur 7,22 g van 'n 55% suspensie in mediese paraffien met droë petroleumeter te was totdat dit vry was van olie) in tetrahydrofuraan (250 ml) is triëtiel-4-fosfonokrotonaat (34,2 g; 0,137 mol) in tetrahydrofuraan (20 ml) drupsgewyse gevoeg terwyl geroer is. Die reaksiemengsel is vir 8 uur by 0° geroer en daarna afgekoel na -47° . Etielchloroformiaat (17,9 g; 0,164 mol), opgelos in tetrahydrofuraan (10 ml), is vinnig bygedrup en daar is vir 'n verdere 45 minute by hierdie lae temperatuur geroer. Die mengsel is toegelaat om kamertemperatuur te bereik en nadat die oplosmiddel by 30° op 'n rotasieverdamper afgedamp is, is die residu met gedistilleerde water (100 ml) behandel gevolg deur ekstraksie met eter (3x100 ml). Die organiese laag is met versadigde natriumchloried (3x75 ml) uitgeskud en oor watervrye magnesiumsulfaat gedroog. Die oplosmiddel is onder verlaagde druk afgedamp en die residu is gedistilleer om die fosfonaat (II-14) (4,2 g; 9,5%) te lewer; kpt. (lugbad) $105^{\circ}/10^{-5}$ mm; m/e 322 (M^{+}).

6. Kondensasie van Triëtiel-1-etoksikarboniel-4-fosfonokrotonaat (II-14) met Krotonaldehid

By 'n koue (0°) suspensie van natriumhidried (verkry deur 0,5568 g van 'n 55% suspensie in mediese paraffien met droë petroleumeter te was totdat dit vry was van olie) in tetra-

hidrofuraan (25 ml) is 'n mengsel van die fosfonaat (II-14) en triëtiel-4-fosfonokrotonaat (3:1) (5,0 g), opgelos in tetrahidrofuraan (10 ml), gevoeg terwyl geroer is. Nadat die reaksiemengsel vir 2 uur by 0° geroer is, is krotonaldehyd (0,82 g) in tetrahidrofuraan (10 ml) bygevoeg. Nadat die reaksiemengsel vir 'n verdere 14 uur by kamertemperatuur geroer is, is dit opgewerk deur eerstens alle oplosmiddel by lae temperatuur onder verminderde druk af te damp en die residu daarna opeenvolgend met gedistilleerde water en versadigde ammoniumchloried op te skud. Na ekstraksie met eter is die gekombineerde eterlae agtereenvolgens met natriumbikarbonaat en versadigde natriumchloriedoplossing gewas en oor watervrye magnesiumsulfaat gedroog. Die oplosmiddel is vervolgens by verlaagde druk oor 'n kolom afgedamp en die residu op silikagel gechromatografeer. Na indamping van die eter-petroleumeter (15:85)-eluaat is 1-etoksikarboniel-6-metielsikloheksa-1,3-dieën (II-15) (39 mg) geïsoleer; kpt. (lugbad) $105^{\circ}/18$ mm; $\lambda_{\text{maks.}} 293$ (10^{-3} 87,58); m/e 166 (M^{+}). (Gevind: C 72,17; H 8,75. $C_{10}H_{14}O_2$ vereis C 72,26; H 8,49%).

Van 'n kondensasieproduk tussen krotonaldehyd en triëtiel-1-etoksikarboniel-4-fosfonokrotonaat (II-14) was daar egter geen aanduiding nie, en is daar slegs 'n hoeveelheid van die onveranderde fosfonaat (II-14) met eter-etanol (9:1) geëlueer.

7. Metiel-2,4,6-oktatriënoaat (II-16)

By 'n oplossing van metoksikarbonielmetileentrifeniel fosforaan³¹

(1,7 g; $0,51 \times 10^{-2}$ mol) in benseen (20 ml) is hekso-2,4-diënaal (0,5 g; $0,52 \times 10^{-2}$ mol) gevoeg en vir 12 uur onder terugvloei verhit. Die residu, verkry nadat die reaksiemengsel op die gewone wyse opgewerk is, is op silikagel gekromatografeer om na indamping van die eter-petroleumeter (15:85)-eluaat die suiwer asikliese ester (II-16) te lewer; smp. (petroleumeter) 70° ; $\lambda_{\text{maks.}}$ 301 nm.

8. Etiel-trans- β -formielakrilaat (III-6)⁶⁷⁻⁶⁹

By 'n oplossing van etielkrotonaat (60 g; 0,53 mol) in vars gedistilleerde dioksaan (400 ml) is seleniumdioksied (39 g; 0,35 mol) gevoeg en die suspensie is vir 8 uur onder terugvloei gekook. Na afkoeling is die gevormde selenium afgefiltreer en die oplosmiddel onder vakuum oor 'n Vigreux-kolom afgedistilleer. Distillasie van die residu oor 'n kolom het die aldehydester (III-6) (12,8 g; 24,6%) gelewer; kpt. $79^{\circ}/16$ mm. (litt.⁷⁹ kpt $74^{\circ}/16$ mm); $\lambda_{\text{maks.}}$ 214 nm; m/e 128 (M^{+}).

9. Sorbielalkohol⁸⁰⁻⁸³

By 'n suspensie van litiumaluminiumhidried (90 g; 2,368 mol) in droë eter (1 500 ml) is sorbiensuur (200 g; 1,785 mol), opgelos in droë eter (1 000 ml), drupsgewys gevoeg terwyl geroer is. Die reaksiemengsel is daarna vir twee uur onder terugvloei gekook, in 'n ysbad afgekoel en drupsgewys met versadigde ammoniumchloriedoplossing (300 ml), gevolg deur verdunde swawelsuur (3N, 1000 ml), behandel. Die organiese laag is van die

waterige laag, wat weer drie keer met eter geëkstraheer is, geskei en die gekombineerde eterlae oor watervrye natriumsulfaat gedroog. Daarna is die oplosmiddel afgedistilleer en die residu oor 'n Vigreux-kolom gedistilleer om die alkohol, (120 g; 68,6%), te lewer; kpt. $83-86^{\circ}/23$ mm. (litt.,⁸³ kpt. $78-79^{\circ}/16$ mm).

10. Sorbielbromied⁸³

Sorbielalkohol (122 g; 1,246 mol) is drupsgewys by fosfortribromied (141 g; 0,522 mol), afgekoel in 'n ys-sout bad, gevoeg terwyl geroer is. Die reaksiemengsel is vir 'n verdere 3 uur by kamertemperatuur geroer waarna die vloeistoflaag afgedekanteer en die semisoliede residu met twee klein porsies eter geëkstraheer is. Die oplosmiddel is onder verlaagde druk oor 'n kolom afgedamp en distillasie van die residu oor 'n Vigreux-kolom het sorbielbromied, (124,3 g; 62,0%), gelewer; kpt. $68-71^{\circ}/16$ mm. (litt.,⁸³ kpt. $59-62^{\circ}/14$ mm).

11. Heksa-2,4-diën-1-ieltrifeniel fosfoniumbromied (III-9)⁸⁴

By 'n oplossing van trifenielfosfien (143 g; 0,55 mol) in benseen (100 ml) is sorbielbromied (80 g; 0,50 mol) in benseen (50 ml) drupsgewys gevoeg terwyl geroer is. Nadat die aanvanklike gevormde olie uitgekristalliseer het, is die reaksiemengsel vir 'n verdere 84 uur by kamertemperatuur gelaat. Die kristalle is hierna afgefiltreer en met droë benseen gewas. Rekrystallasie vanuit etielasetaat/chloroform het die suiwer fosfoniumsout (III-9), (196 g; 93,5%), gelewer; smp. 150° (litt.,⁸⁴ smp. 151°).

12. 1-Etoksikarboniel-2,4-diënilideentrifenielfosforaan (III-5)

Heksa-2,4-diën-1-ieltrifenielfosfoniumbromied (III-9) (50 g; 0,118 mol) is in benseen (200 ml) gesuspendeer en terwyl geroer is, is butiellitium (2,17 N ; 54,5 ml) in benseen (50 ml) drupsgewyse bygevoeg. Nadat die reaksiemengsel vir 20 minute by kamertemperatuur geroer is, is etielchloroformiaat (6,42 g; 0,059 mol) in benseen (30 ml) bygetap. Die reaksiemengsel is vir 'n verdere 10 minute by kamertemperatuur geroer, waarna die gevormde fosfoniumsout (III-9) afgefiltreer en met droë benseen gewas is. Indamping van die gekombineerde filtrate onder verlaagde druk het by afkoeling van die residu die kristallyne fosforaan(III-5), (12,0 g; 49,6%), gelewer; smp. (benseen) 153° ; m/e 414 (M^{+}). (Gevind: C 78,77; H 6,63. $C_{27}H_{27}O_2P$ vereis C 78,23; H 6,57%).

13. Kondensasie van 1-Etoksikarboniel-2,4-diënilideentrifenielfosforaan (III-5) met Etiel-trans- β -formielakrilaat (III-6)

By 'n oplossing van 1-etoksikarbonielheksa-2,4-diënilideentrifenielfosforaan (5,0 g; $1,21 \times 10^{-2}$ mol) in benseen (60 ml) is etiel-trans- β -formielakrilaat (1,55 g; $1,21 \times 10^{-2}$ mol) gevoeg en die reaksiemengsel vir 23 uur by kamertemperatuur geroer. Die oplosmiddel is by 30° onder verlaagde druk oor 'n Vigreux-kolom afgedamp en na afkoeling van die residu het trifenielfosfienoksied uitgekristalliseer, wat afgefiltreer en herhaaldelik op die filter met eter-petroleumeter (1:1) gewas is. Die gekombineerde filtrate is ingedamp en die residu is op silikagel gechromatografeer om heksa-2,4-dieendioësuur-diëtielester

(III-11) (255 mg) na eluering met eter-petroleumeter (1:4) te lewer; smp. (petroleumeter) 60° (litt., ^{69(g)} smp. 62°); $\lambda_{\text{maks.}}$ 265 nm (10^{-3} g/27,14); m/e 198 (M^{+}). (Gevind: C 60,49; H 7,27. $C_{10}H_{14}O_4$ vereis C 60,61; H 7,07%).

Alhoewel die verlangde kondensasieproduk nie geïsoleer kon word nie, het massaspektrometriese analise van 'n latere eluaat (eter-petroleumeter (1:3) as elueermiddel) getoon dat dit wel 'n produk met M^{+} 238 bevat het.

14. Krotieltrifenielfosfoniumbromied (III-12)⁸⁴

By 'n oplossing van trifenielfosfien (213 g; 0,813 mol) in benseen (270 ml) is krotielbromied (100 g; 0,735 mol) in benseen (60 ml) drupsgewyse gevoeg terwyl geroer is. Nadat die aanvanklike gevormde olie uitgekristalliseer het, is die reaksiemengsel vir 'n verdere 48 uur by kamertemperatuur gelaat. Die kristalle is hierna afgefiltreer en met droë benseen gewas. Rekristallasie vanuit etielasetaat/chloroform het die suiwer fosfoniumsout (III-12) (243 g; 83,2%) gelewer; smp. 243° (litt., ⁸⁴ smp. 245°).

15. Gepoogde bereiding van 1-Etoksikarbonielkrotilideentrifenielfosforaan (III-13)

By 'n suspensie van krotieltrifenielfosfoniumbromied (III-12) (50 g; 0,126 mol) in benseen (200 ml) is butiellitium (2,18 N; 57,6 ml) in benseen (50 ml) drupsgewyse gevoeg terwyl die reak-

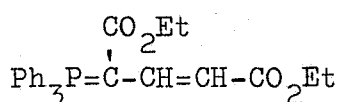
siemengsel deeglik geroer is. Die reaksiemengsel is vir 'n verdere 20 minute by kamertemperatuur geroer en daarna tot 80° verwarm. Etielchloroformiaat (7,02 g; 0,065 mol) is by hierdie temperatuur bygedrup en die reaksiemengsel vir 'n verdere 15 minute by 80° geroer. Na afkoeling is die gevormde fosfoniumsout (III-12) afgefiltreer en die filtraat ingedamp om 'n taai olie te lewer wat nie gekristalliseer kon word nie.

16. Gepoogde kondensasie van Krotieltrifeniel fosfoniumbromied (III-12) met Etiel-trans- β -formielakrilaat (III-6) en Etielchloroformiaat via 'n β -oksidofosforaan

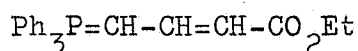
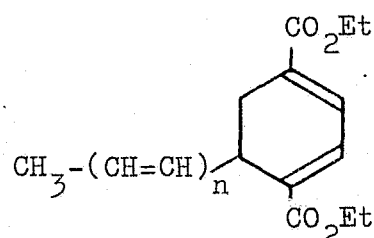
Krotieltrifeniel fosfoniumbromied (III-12) (15,5 g; 0,039 mol) is in tetrahidrofuraan (100 ml) gesuspendeer en die suspensie geroer terwyl butiellitium (2,19 N; 17,84 ml) bygedrup is. Nadat daar 30 minute by kamertemperatuur geroer is, is die reaksiemengsel in 'n droë ys-asetoonbad tot -80° afgekoel. Die aldehied-ester (III-6) (5 g; 0,039 mol) is drupsgewyse bygevoeg gevolg deur 'n verdere ekwivalente hoeveelheid butiellitium (2,19 N; 17,84 ml). Nadat daar vir 30 minute by -75° geroer is, is etielchloroformiaat (4,3 g; 0,039 mol) in tetrahidrofuraan (10 ml) drupsgewyse by die reaksiemengsel gevoeg. Die mengsel is vir 'n verdere uur by kamertemperatuur geroer en daarna vir nog 12 uur by kamertemperatuur gelaat, waarna die oplosmiddel afgedamp en die residu met water behandel is. Ekstraksie van die waterige mengsel met eter het na indamping van die gedroogde (magnesiumsulfaat) ekstrak, 'n residu gelewer wat op silikagel gechromatografeer is. Geen verlangde kondensasieprodukt kon egter suiwer geïsoleer word nie.

OPSOMMING

In hierdie projek is die kondensasie van die kruisgekonjugeerde fosforaan (I-12) met asetaldehyd en krotonaldehyd ondersoek, asook die meganisme vir die vorming van die diësters (I-14) deur kondensasie van 3-etoksikarbonielallilideentrifeniel fosforaan (I-10) met geskikte karbonielverbindings.



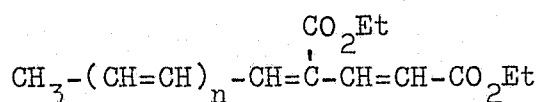
(I-12)



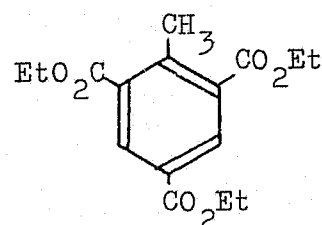
(I-10)

(I-14, n=0-2)

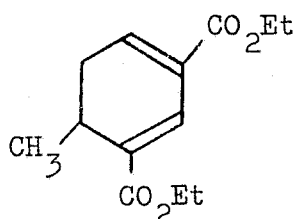
Die kruisgekonjugeerde fosforaan (I-12) is in goeie opbrengs volgens die metode van Pienaar¹² berei. Kondensasie van hierdie fosforaan met asetaldehyd, in die teenwoordigheid van bensoësuur, het die verwagte kruisgekonjugeerde diëster (I-8, n=0) gelewer, asook die aromatiese triëster (II-1) en die sikliese, kruisgekonjugeerde diëster (I-16). Laasgenoemde diëster is dieselfde produk as wat verkry is uit die kondensasie van die kruisgekonjugeerde fosforaan (I-12) met krotonaldehyd. Meganismes wat die vorming van die verbindings (II-1) en (I-16) kan verklaar, word voorgestel.



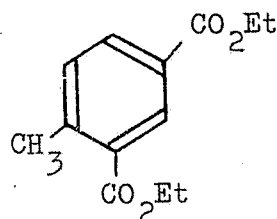
(I-8, n=0)



(II-1)



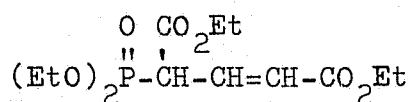
(I-16)



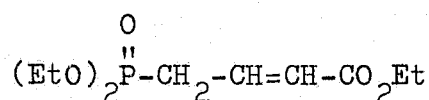
(II-9)

Wysiginge in die prosedure van die kondensasie van die kruisgekonjugeerde fosforaan (I-12) met krotonaldehyd, het tot die isolering en identifisering van die diëster (I-16) asook die aromatiesse diëster (II-9) gelei.

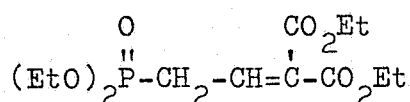
Pogings om die kruisgekonjugeerde diëster (I-8, n=1) te berei deur kondensasie van die fosfonaat (II-12) met krotonaldehyd het misluk daar die fosfonaat (II-14) by voorkeur bo die fosfonaat (II-12) ontstaan tydens basis-gekataliseerde karbetoksilering van die fosfonaat (II-13) met etielchloroformiaat.



(II-12)



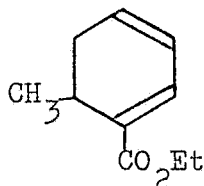
(II-13)



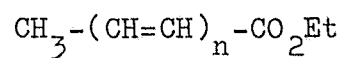
(II-14)

Kondensasie van 'n mengsel van die fosfonate (II-12) en (II-14) (1:3) met krotonaldehyd het tot die ontstaan van die mono-ester (II-15) gelei wat, aangesien daar voorheen gevind is dat die isomeriese analoë ope-ketting mono-ester (I-18, n=3) wel as sulks bestaan¹², bewys dat die ontstaan van die sikliese diësters van die tipe (II-15) te wyte moet wees aan 'n uitsonderlike verloop van die

Wittig-reaksie. 'n Meganisme waarvolgens hierdie reaksie kan plaasvind, word voorgestel.

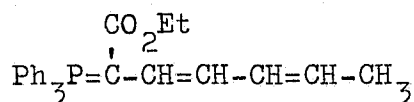


(II-15)

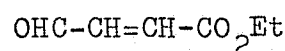


(I-18, n=3)

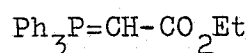
Die kondensasie van die fosforaan (III-5) met etiel-trans- β -formielakrilaat (III-6) is ook ondersoek, ten einde verdere lig te werp op die meganisme waarvolgens die sikliese diësters (I-14) ontstaan. Die uitgangsprодукte (III-5) en (III-6) is suksesvol berei, maar tydens kondensasie ontbind die fosforaan (III-5), op 'n soortgelyke wyse as die fosforaan (I-12), wat lei tot die ontstaan van die diëster (III-11).



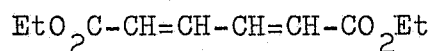
(III-5)



(III-6)

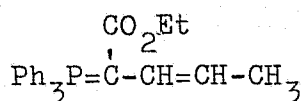


(II-2)

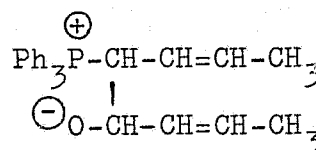


(III-11)

Pogings om die fosforaan (III-13) direk of via die etoksikarbonilering van die intermediêre β -oksido-fosforaan (VI-1) met krotonaldehyd te kondenseer, het grotendeels tot newereaksies gelei.



(III-13)



(VI-1)

LITERATUURVERWYSINGS

1. Finar, I.L. : „Organic Chemistry", Longmans, London (1963)
Vol. 1 (4de Uitgawe), p. 778.
2. Allen, C.F. en Blatt, A.H. : „Organic Chemistry - An Advanced Treatise", red. Grilman, H., John Wiley and Sons Inc., New York (1938), p. 597.
3. Dewar, M.J.S. : J. Amer. Chem. Soc. 74, 3341 (1952).
4. Dewar, M.J.S. : J. Amer. Chem. Soc. 74, 3344 (1952).
5. Bohlmann, F. : Chem. Ber. 89, 2191 (1956).
6. Branch, G.E.K. en Calvin, M. : „The Theory of Organic Chemistry - An Advanced Course", Prentice Hall Inc., New York (1941), p. 235.
7. Cawley, J.D. : J. Amer. Chem. Soc. 77, 4125 (1955).
8. Haeck, H.H. en Kralt, T. : Rec. Trav. Chim. 85 (3), 343 (1966).
Chem. Abstr. 65, 3916c (1966).
9. Aasen, A.J. en Jensen, S.L. : Acta Chem. Scand. 21, 2185 (1967).
10. Bailey, W.L., Hudson, R.L. en Yates, E.T. : J. Org. Chem. 28, 828 (1963).
11. Labuschagne, A.J.H. : D.Sc.-Proefskrif (Universiteit van Stellenbosch) (1970).
12. Pienaar, H.S. : M.Sc.-Proefskrif (Universiteit van Stellenbosch) (1971).
13. Dyer, J.R. : „Applications of Absorption Spectroscopy in Organic Compounds", Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, New York (1965), p. 15.
14. Phelan, N.F. en Orchin, M. : J. Chem. Educ. 45, 633 (1968).

15. Williams, D.H. en Fleming, I. : „Spectroscopic Methods in Organic Chemistry", McGraw-Hill, London (1966), p. 6.
16. Braude, E.A. : „Determinations of Organic Structures by Physical Methods", red. Braude, E.A. en Nachod, F.C., Academic Press Inc., New York (1955), p. 147.
17. French, H.S. : J. Amer. Chem. Soc. 74, 514 (1952).
18. Andrisano, R. en Tundo, A. : Gazz. Chim. Ital. 81 414 (1951). Chem. Abstr. 46, 5572i (1952).
19. Andrisano, R. en Pappalardo, G. : Gazz. Chim. Ital. 83, 340 (1953). Chem. Abstr. 48, 10720i (1954).
20. Andrisano, R. en Pappalardo, G. : Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna 14, 100 (1956).
21. Moppet, C.E. en Sutherland, J.K. : Chem. Commun. 21, 772 (1966). Chem. Abstr. 66, 9020c (1967).
22. Melvin, L.S. (Jr.) en Trost, B.M. : J. Amer. Chem. Soc. 94, 1790 (1972).
23. Yokota, K., Imamura, T. en Ishii, Y. : Kogyo Kagaku Zasshi 68 (11), 2280 (1966). Chem. Abstr. 65, 12085a (1966).
24. Heller, H.G. en Swinney, B. : J. Chem. Soc.(C) 2452 (1967).
25. Prinzbach, H., Freudeberger, V. en Scheidegger, U. : Helv. Chim. Acta 50, 1087 (1967).
26. Cawley, J.D. en Nelan, D.R. : J. Amer. Chem. Soc. 77, 4130 (1955).
27. Zechmeister, L. : Chem. Rev. 34, 267 (1944).
28. Wessels, P.L. : M.Sc.-Proefskrif (Universiteit van Stellenbosch) (1965).
29. Meerwein, H. : Justus Liebigs Ann. Chem. 358, 71 (1908).

30. Meerwein, H. : Justus Liebigs Ann. Chem. 360, 323 (1908).
31. Bestmann, H.J. : Angew. Chem. 77, 651 (1965).
32. Maercker, A. : Org. React. 14, 270 (1965).
33. Speziale, A.J. en Bissing, D.E. : J. Amer. Chem. Soc. 85, 3878 (1965).
34. Speziale, A.J. en Ratts, K.W. : J. Amer. Chem. Soc. 87, 5603 (1967).
35. Rüchardt, Ch., Eichler, S. en Panse, P. : Angew. Chem. 75, 858 (1963).
36. Rüchardt, Ch., Eichler, S. en Panse, P. : Angew. Chem. 75, 5603 (1963).
37. Rüchardt, Ch., Panse, P. en Eichler, S. : Chem. Ber. 100, 1144 (1967).
38. Coffey, S. : „Rodd's Chemistry of Carbon Compounds", Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1965) Vol. 1C, p. 14.
39. Creighton, A.M. en Jackman, L.M. : J. Chem. Soc. London, 3138 (1960).
40. Braude, E.A., Brook, A.G. en Linstead, R.R. : J. Chem. Soc. London, 3569 (1954).
41. Johnson, A.W. : „Ylid Chemistry", Academic Press, New York (1966), p. 206.
42. Arbuzov, A.E. en Razumov, A.F. : J. Russ. Phys. Chem. Soc. 61, 623 (1929). Chem. Abstr. 23, 4444 (1929).
43. Corey, E.J. en Shulman, J.I. : J. Org. Chem. 35, 777 (1970).
44. Sundberg, R.J., Bukowick, P.A. en Holcombe, F.O. : J. Org. Chem. 32, 2938 (1967).
45. Huff, R.K., Moppet, C.E. en Sutherland, J.K. : J. Chem. Soc.(C), 2725 (1968).

46. ✓ Sato, K., Mizuno, S. en Hirayama, M. : J. Org. Chem. 32, 177 (1967).
47. Carey, F.A. en Court, A.S. : J. Org. Chem. 37, 939 (1972).
48. Roest, B.C., Veenland, J.U. en De Boer, Th. J. : Tetrahedron 23, 3077 (1967).
49. Robinson, M.M., Pierson, W.G., Lucas, R.A., Hsu, I. en Dziemian, R.L. : J. Org. Chem. 28, 768 (1963).
50. Rosenthal, A. en Catsoulacos, P. : Can. J. Chem. 46, 2868 (1968).
51. Corey, E.J. en Ortizde Montellano, P.R. : Tetrahedron Lett. 5113 (1968).
52. Borowitz, I.J., Firstenberg, S., Borowitz, G.B. en Schuessler, D. : J. Amer. Chem. Soc. 94, 1623 (1972).
53. Budzikiewicz, H., Djerassi, C. en Williams, D.H. : "Mass Spectrometry of Organic Compounds", Holden Day Inc., London (1967), p. 647-650.
54. McLafferty, F.W. : "Mass Spectrometry of Organic Ions", Academic Press, New York (1963), p. 516-519.
55. Malherbe, J.S. : M.Sc.-Proefskrif (Universiteit van Stellenbosch) (1971).
56. Occolowitz, J.L. en White, G.L. : Anal. Chem. 35, 1179 (1963).
57. Inhoffen, H.H., Bruckner, K., Domagk, G.F. en Erdmann, H-M. : Chem. Ber. 88, 1415 (1959).
58. Zbiral, E. : Monatsh. Chem. 91, 1144 (1960). Chem. Abstr. 55, 17553d (1961).
59. Mechoulam, R. en Sondheimer, F. : J. Amer. Chem. Soc. 80, 4386 (1958).
60. Büchi, G. en Wüerst, H. : Helv. Chim. Acta 54, 1767 (1971).

61. Wittig, G. en Rieber, M. : Justus Liebigs Ann. Chem. 562, 177 (1949).
62. Bestmann, H.J. en Schulz, H. : Tetrahedron Lett. 4, 5 (1960).
63. Bestmann, H.J. en Schulz, H. : Chem. Ber. 95, 2921 (1962).
64. Bestmann, H.J. en Schulz, H. : Angew. Chem. 73, 27 (1961).
65. Bestmann, H.J. en Schulz, H. : Justus Liebigs Ann. Chem. 674, 11 (1964).
66. Bestmann, H.J. : Chem. Ber. 95, 58 (1962).
67. Bohlmann, F. en Inhoffen, E. : Chem. Ber. 89, 1276 (1956)
68. Price, S.J. en Pinder, A.R. : J. Org. Chem. 35, 2568 (1970)
69. Miyano, M., Dorn, C.R. en Mueller, R.A. : J. Org. Chem. 37, 1810 (1972).
69. (a) Yanovskaya, L.A. en Kucherov, V.F. : Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim 1964(7), 1341. Chem. Abstr. 61, 11887c (1964); (b) Elvidge, J.A. en Ralph, F.D. : J. Chem. Soc.(C), 387 (1966); (c) Moffet, L.R. (Jr.) en Hill, W.E. : J. Org. Chem. 27, 1454 (1962); (d) Bishop, E.O. en Musher, J.I.: Mol. Phys. 6, 621 (1963); (e) Jackman, L.M. : „Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", Pergamon Press, Oxford (1959), p. 95; (f) Gutzwiller, J. en Tamm, Ch. : Helv. Chim. Acta 48, 157 (1965); (g) Heilbron, I. : „Dictionary of Organic Compounds", Oxford University Press, Great Britain (1953) Vol. 2, p. 841.; (h) Tsuji, J. Morikawa, M. en Iwamoto, N. : J. Amer. Chem. Soc. 86, 2095 (1964).
70. Schlosser, M. en Christmann, K-F. : Synthesis 1, 38 (1969).
71. Corey, E.J. en Hasashi, Y. : J. Amer. Chem. Soc. 92, 226 (1970).
72. Cooks, R.G., Ward, R.S., Williams, D.H., Shaw, M.A. en Tebby, J.C. : Tetrahedron 24, 3289 (1968).

73. Gough, S.T.D. en Trippet, S. : J. Chem. Soc. London, 2333 (1962).
 74. Tatematsu, A. en Goto, T. : Tetrahedron Lett. 39, 4609 (1966).
 75. Verwysing 11, p. 133
 76. Bible, R.H. : „Interpretation of NMR Spectra", Plenum Press, New York (1965), p. 78.
 77. Ungrade, H.E. et al.(red.) : „Organic Electronic Spectral Data", Interscience Publishers, John Wiley and Sons, New York (1953-1957) vol. 2, p. 222.
 78. Ungrade, H.E. en Hopkins, T.R. : J. Amer. Chem. Soc. 73, 3091 (1951).
 79. Funke, A. en Karrer, P. : Helv. Chim. Acta 32, 1016 (1949).
 80. Vogel, A.I. : „Practical Organic Chemistry", Longmans, Green and Company, London (1951), Second Edition, p. 1006.
 81. Augustine, R.L. : „Reduction", Edward Arnold Publishers Ltd., London (1968), p. 58.
 82. Nystrom, R.F. en Brown, W.G. : J. Amer. Chem. Soc. 69, 2548 (1947).
 83. Jacobson, M. : J. Amer. Chem. Soc. 77, 2462 (1955).
 84. Bohlmann, F. en Mannhardt, H-J. : Chem. Ber. 89, 1307 (1956).
-